

**Darstellung und Untersuchung
von Systemen aus kondensierten und
überbrückten Ringen**

von

Josef Heindl

aus

Gerolfing/Obb.

1970 # 330



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0021

Darstellung und Untersuchung von Systemen aus kondensierten und überbrückten Ringen

**Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades**

vorgelegt

von

Josef Heindl

aus

Gerolfsing/Obb.

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung : 9. Juni 1970

Dekan : Professor Dr. F. Tichy

Erstberichterstatter : Priv.-Doz. Dr. K. Geibel

Zweitberichterstatter : Univ.-Doz. Dr. H. Hofmann

Herrn Pfarrer August Ladenburger in Dankbarkeit
gewidmet

Herrn Priv.-Doz. Dr. Kurt Geibel danke ich für das große Interesse an dieser Arbeit und für seine Bereitwilligkeit, mir zu jeder Zeit mit wertvollen Anregungen und Ratschlägen zur Seite zu stehen.

Der Dr. Carl Duisberg-Stiftung danke ich für die Gewährung eines einjährigen Promotionsstipendiums. Ferner gebührt mein Dank der Dr. Karl Merck-Stiftung für die Erteilung eines weiteren Stipendiums bis zur Vollendung meiner Promotion.

Meinen Eltern und Geschwistern, insbesondere meinem Bruder Franz und meiner Schwester Walburga, danke ich für ihr großes Verständnis und für ihre ständige Bereitschaft, mich nach Kräften zu unterstützen.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Kurt Geibel in der Zeit von Oktober 1967 bis Dezember 1969 im Institut für Organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

I N H A L T

Seite

Allgemeiner Teil

Einleitung		1
I. Definition der Begriffe "kondensiert und überbrückt"		5
II. Nomenklatur kondensierter und überbrückter Ringsysteme		5
III. Ketene, Ketendimere und Bisketene		9
IV. Die Photochemie		12
1. Theoretische Grundlagen		12
2. Begriffsbildung und Systematik von C ₄ -Cyclomerisationen		13
3. Erlaubte synchron verlaufende Cycloadditions- reaktionen		14
V. Die Bamford-Stevens-Reaktion		16
VI. Die Diels-Alder-Reaktion (Dien-Synthese)		20

Spezieller Teil

Das Bicyclo [3. 3. 0] octan-bisketen-(3. 7)		23
Das Bicyclo [3. 3. 1] nonan-bisketen-(3. 7)		30
Die photochemische Reaktion von 3. 7-Dimethylen- bicyclo [3. 3. 1] nonan		39
Die Bamford-Stevens-Reaktion mit 1. 4-Epoxy-1, 2, 3, 4-tetra- hydro-1. 4-diphenyl-naphthalin-2-aldehyd-tosylhydrazon		43
Die Umsetzung von 1. 3-Diphenylisobenzofuran mit Cyclopropan		52
Das 1. 5. 6. 7-Tetraphenyl-8-oxo-tricyclo [3. 2. 1. 0 ^{2. 4}] - octen-(6)		74
Die Bamford-Stevens-Reaktion des endo-5-Formyl-7-oxo- 1. 2. 3. 4-tetraphenyl-bicyclo [2. 2. 1] hepten-(2)- tosylhydrazons		80

Experimenteller Teil

Seite

Bicyclo $\left[\begin{smallmatrix} 3.3.0 \end{smallmatrix} \right]$ octan-dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester	87
Bicyclo $\left[\begin{smallmatrix} 3.3.0 \end{smallmatrix} \right]$ octan-dicarbonsäure-(3.7)-dichlorid	87
Tricyclo $\left[\begin{smallmatrix} 3.3.1.0 \\ 3.7 \end{smallmatrix} \right]$ nonanon-(9)-carbonsäure-(1)	88
Bicyclo $\left[\begin{smallmatrix} 3.3.1 \end{smallmatrix} \right]$ nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)- tetramethylester	90
Bicyclo $\left[\begin{smallmatrix} 3.3.1 \end{smallmatrix} \right]$ nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)- dimethylester-(3.7)	91
Bicyclo $\left[\begin{smallmatrix} 3.3.1 \end{smallmatrix} \right]$ nonandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.7)- dimethylester (22)	91
Clemmensen-Reduktion von 22	92
Bicyclo $\left[\begin{smallmatrix} 3.3.1 \end{smallmatrix} \right]$ nonadien-(2.6)-dimethoxy-(2.6)- dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester	93
Bicyclo $\left[\begin{smallmatrix} 3.3.1 \end{smallmatrix} \right]$ nonandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.7)- dithioketal-(2.6)	93
Bicyclo $\left[\begin{smallmatrix} 3.3.1 \end{smallmatrix} \right]$ nonan-dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester	94
Bicyclo $\left[\begin{smallmatrix} 3.3.1 \end{smallmatrix} \right]$ nonan-dicarbonsäure-(3.7)	94
Bicyclo $\left[\begin{smallmatrix} 3.3.1 \end{smallmatrix} \right]$ nonan-dicarbonsäure-(3.7)-dichlorid	95
Tricyclo $\left[\begin{smallmatrix} 3.3.1.1 \\ 3.7 \end{smallmatrix} \right]$ decanon-(2)-carbonsäure-(1)	95
UV-Bestrahlung von 3.7-Dimethylen-bicyclo $\left[\begin{smallmatrix} 3.3.1 \end{smallmatrix} \right]$ nonan	96
endo-1.4-Epoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl- naphthalin-2-aldehyd	97
endo-1.4-Epoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl- naphthalin-2-aldehyd-tosylhydrazon (55)	97
2.3-Benzo-5-methylen-7-oxa-1.4-diphenyl-bicyclo $\left[\begin{smallmatrix} 2.2.1 \end{smallmatrix} \right]$ - hepten-(2) (57)	98
Die Umsetzung von 57 mit Eisessig / konz. Salzsäure	98
2-Hydroxymethyl-1.4-diphenyl-naphthalin	99
1.4-Epoxy-2-chlormethyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl- naphthalin (65)	100
Die Umsetzung von 65 mit Eisessig / konz. Salzsäure	100
Lithiumsalz des Tosylhydrazons 55	100
Photolytische Zersetzung des Lithiumsalzes 66	101
Die Umsetzung von 1.3-Diphenylisobenzofuran (53) mit Cyclopropan (indirektes Einleiten)	103

	Seite
Chromatographie des Rohprodukts der Umsetzung von 53	
mit Cyclopropen (indirektes Einleiten)	104
Chromatographie von 67	105
Die Umsetzung von 53 mit Cyclopropen (direktes Einleiten) ..	105
Chromatographie des Rohprodukts der Umsetzung von 53	
mit Cyclopropen (direktes Einleiten)	106
Die Umsetzung von 67 mit Eisessig / konz. Salzsäure	106
Versuch einer reduzierenden Ätherspaltung von 67 mit	
Zink und Eisessig	106
Die Umsetzung von 67 mit Eisessig	107
2-Hydroxymethyl-1,4-diphenyl-naphthalin	107
Die Umsetzung des Mischkristallisates aus 67 und 68	
mit Eisessig / konz. Salzsäure	108
Die Umsetzung von 71 mit Eisessig / konz. Salzsäure	108
Die Umsetzung von 71 mit wasserfreier Ameisensäure	108
Die Umsetzung von 69 mit Eisessig / konz. Salzsäure	109
6,7-Dihydro-5-hydroxy-6,9-diphenyl-5 H-benzocyclohepten	109
6,9-Diphenyl-5 H-benzocyclohepten	110
endo-8-Oxo-1,5,6,7-tetraphenyl-tricyclo $\left[3, 2, 1, 0^{2,4} \right]$ -	
octen-(6) (81)	110
Versuch der Tosylhydrazonbildung aus 81	111
Belichtung von 81 mit der UV-Niederdrucktauchlampe	111
NK 6/20	
endo-5-Formyl-7-oxo-1,2,3,4-tetraphenyl-bicyclo $\left[2, 2, 1 \right]$ -	
hepten-(2)	112
endo-5-Formyl-7-oxo-1,2,3,4-tetraphenyl-bicyclo $\left[2, 2, 1 \right]$ -	
hepten-(2)-tosylhydrazon-(5) (92)	113
Die Bamford-Stevens-Reaktion von 92	113

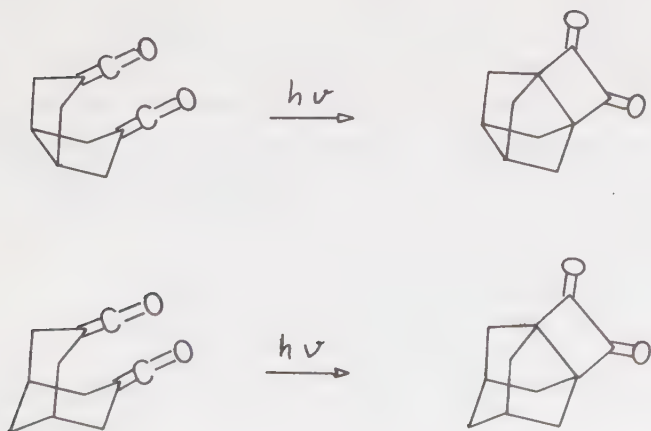
<u>Zusammenfassung</u>	115
------------------------------	-----



ALLGEMEINER TEIL

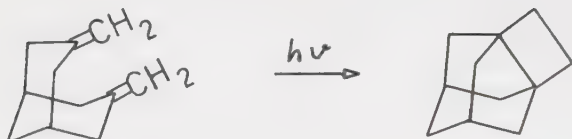
Einleitung

Die Aufgaben der vorliegenden Arbeit bestanden darin, Bicyclo-
 $[3.3.0]$ octan-dicarbonsäure-(3.7)-dichlorid und Bicyclo $[3.3.1]$ nonan-
dicarbonsäure-(3.7)-dichlorid darzustellen und nach einer modifizierten
Methode von Blomquist und Spencer ¹⁾ mit Triäthylamin umzusetzen. Die
dabei entstehenden sterisch günstig benachbarten Ketengruppierungen soll-
ten bei gleichzeitiger Belichtung durch Überlappung der vier π -Orbitale
der Keten-C-C-Doppelbindungen in einem $2\pi \rightarrow 2\sigma$ -Prozeß einen Cyclo-
butandion-(1.2)-Ring bilden, der spiranartig in 3.7-Stellung an das Bicyclo-
 $[3.3.0]$ octan- bzw. Bicyclo $[3.3.1]$ nonan-Ringsystem ankondensiert ist.



1) A. T. Blomquist u. R. D. Spencer, J. Amer. chem. Soc. 70, 30 (1948).

Ferner sollte das 1966 von Stetter und Gärtner ²⁾ ausgehend vom Adamantan synthetisierte 3,7-Dimethylen-bicyclo [3.3.1] nonan einer Belichtungsreaktion unterworfen werden. Hier sollte wiederum durch die Überlappung der vier π -Orbitale der beiden sterisch benachbarten Exomethylengruppen ein Vierring entstehen, der spiranartig in 3,7-Stellung an das Bicyclo [3.3.1] nonan-Ringsystem ankondensiert ist. Das Molekül kann als Tetracyclo [3.3.2.1^{3,7}0^{1,5}]-undecan bzw. 3,7-Äthano-noradamantan bezeichnet werden.



Das Noradamantan selbst und einige seiner Derivate sind in der Literatur beschrieben ³⁻⁵⁾.

Bei der alkalischen Spaltung eines Gemisches aus exo- und endo-Norbornen-(2)-aldehyd-(5)-tosylhydrazon (1a und 1b) (Bamford - Stevens-Reaktion) ⁶⁾ hatte Geibel als Folgeprodukte des intermediär entstandenen Carbens vier Isomere erhalten. Es handelte sich dabei um die beiden stereoisomeren Cyclopropanderivate 2 und 3 , die Exomethylenverbindung 4 und schließlich um das entsprechende Ringerweiterungsprodukt 5 .

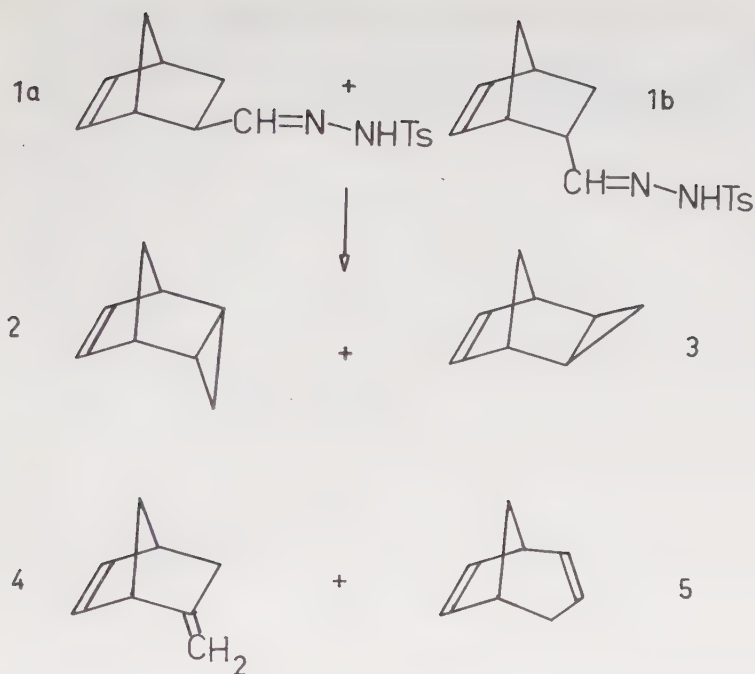
2) H. Stetter u. J. Gärtner, Chem.Ber. 99, 925 (1966).

3) B. Vogt u. J. Hoover Tetrahedron Letters 1967 , 2841.

4) P.v.R. Schleyer Tetrahedron Letters 1967, 2845.

5) A. Nickon, G. Pandit u. R. Williams Tetrahedron Letters 1967, 2851.

6) W.R. Bamford u. T.S. Stevens, J.chem.Soc. (London) 1952, 4735.



Aufbauend auf diese Ergebnisse sollten nun Aldehyd-Tosylhydrazone dargestellt werden, die anstatt einer Methylen-Brücke eine Sauerstoff- oder CO-Brücke aufweisen. Bei der alkalischen oder photolytischen Spaltung dieser Aldehyd-Tosylhydrazone wurde die Entstehung ähnlicher Verbindungen erwartet, wie sie Geibel bei der Bamford-Stevens-Reaktion von exo- und endo-Norbornen-(2)-aldehyd-(5)-tosylhydrazon gefunden hatte.

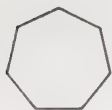
Ferner konnte auch die Diels-Alder-Reaktion ⁷⁾ zur Darstellung sauerstoff- oder CO-überbrückter Verbindungen benutzt werden.

7) O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 460, 98 (1928).

Die Sauerstoff- bzw. CO-Brücke sollte anschließend durch Protoneneinwirkung bzw. Thermolyse oder Photolyse entfernt und die Strukturen der entstehenden Folgeprodukte aufgeklärt werden.

I. Definition der Begriffe "kondensiert" und "überbrückt": ⁸⁾

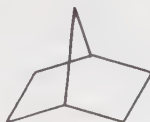
Neben der Verknüpfung von sieben Kohlenstoffatomen zu einem Ring, wobei man zum Cycloheptan (6) gelangt, ist auch eine derartige Verbindung der Atome möglich, bei der ein sechsgliedriger Ring und ein dreigliedriger Ring über zwei gemeinsame Kohlenstoffatome miteinander verknüpft sind 7. Man spricht hier von einem kondensierten Ringsystem. Schließlich ist auch denkbar, daß zwei fünfgliedrige Ringe drei Kohlenstoffatome gemeinsam haben, wobei man zu dem überbrückten Ringsystem 8 kommt. Die Verzweigungspunkte, die auch "Brückenköpfe" genannt werden, sind bei einem überbrückten Ringsystem im Gegensatz zum kondensierten Ringsystem nicht unmittelbar miteinander verbunden.



6



7



8

II. Nomenklatur kondensierter und überbrückter Ringsysteme: ⁹⁾

Im einfachsten Fall wird es sich um ein Bicycloalkan handeln. Nach einem Vorschlag von A. v. Baeyer fügt man in den Namen der Verbindung zur Kennzeichnung der Ringgrößen Ziffern ein. Geht man nämlich von den

-
- 8) E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 325 (1966), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.
- 9) W. Ruske, Einführung in die organische Chemie, S. 389 (1968), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

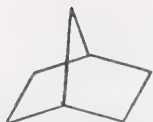
beiden "Brückenköpfen" aus - den Kohlenstoffatomen also, über die die Verschmelzung beider Ringe erfolgt ist - so gelangt man bei bicyclischen Verbindungen über drei Kohlenstoffketten von einem zum anderen "Brückenkopf". Die "Kennziffer" des Bicycloalkans besteht dementsprechend aus der Anzahl der Kohlenstoffatome, die auf diesen drei Verbindungen zwischen den "Brückenköpfen" liegen, wobei die Ziffern fallend geordnet werden. Danach ist:

7



Bicyclo $\left[4. 1. 0 \right]$ heptan

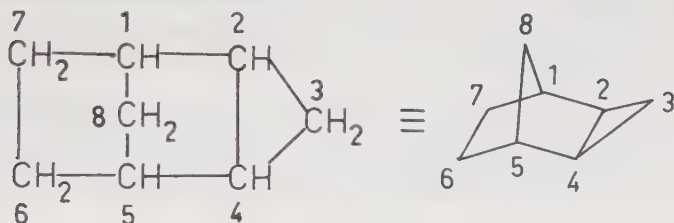
8



Bicyclo $\left[2. 2. 1 \right]$ heptan

Cyclische Verbindungen, die aus drei oder mehr miteinander verschmolzenen Ringen bestehen, werden ähnlich benannt, also unter Verwendung der Präfixe Tricyclo- Tetracyclo- usw. Die Anzahl der Ringe wird dabei der Zahl der Bindungen gleichgesetzt, die formal aufgespalten werden müssen, um die cyclische in eine offenkettige Verbindung zu überführen. Dadurch wird eine vierte, fünfte usw. Zahlenangabe nötig, die jedoch nur dann eindeutig ist, wenn gleichzeitig angegeben wird, welche Atome durch die zweite bzw. dritte Brücke verbunden sind. Um diese Angabe machen zu können, müssen die einzelnen Kohlenstoffatome beziffert werden. Man verfährt bei einem tricyclischen Kohlenwasserstoff so, daß die beiden längsten Brücken zu einem monocyclischen System zusammengefaßt werden. Die Hauptbrücke ist dann die längste Kohlenstoffkette, die den Monocyclus zu einem Bicyclus trennt, und die Bezifferung des Kohlenwasserstoffes beginnt an einem dieser

beiden Brückenkopf-atome. Die sekundäre Brücke ist die kürzere Verbindung, deren Lage durch Indexzahlen bezeichnet wird. Ein Beispiel mag dieses Vorgehen erläutern:



Die angeführte Verbindung besteht aus acht, auf drei Ringsysteme verteilten Kohlenstoffatomen. Es ist also ein Tricyclooctan. Der größte monocyclische Ring umfaßt sieben Kohlenstoffatome, die Hauptbrücke eines. Beginnt man mit der Bezifferung des größeren Ringes, so erhalten die Brückenkopf-atome die Ziffern 1 und 5, und die sekundäre Brücke verbindet dann die Kohlenstoffatome 2 und 4. Die Verbindung ist danach als Tricyclo - $[3.2.1.0^{2.4}]$ octan zu bezeichnen.

Bicyclische Alkane lassen sich häufig auch einfacher derart bezeichnen, daß man dem Namen des größeren monocyclischen Ringsystems Angaben über die Art der Brücke und ihrer Verknüpfungsstellen voranstellt. Folgende Bezeichnungen werden dabei für die Brücken benutzt:

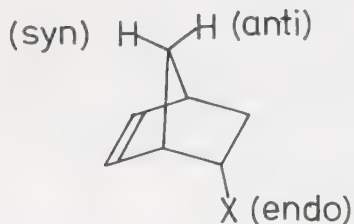
-CH ₂ -	Methano
-CH ₂ -CH ₂ -	Äthano
-CH=CH-	Ätheno
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Propano

Verbindung 8 ist danach das 1.4-Methanocyclohexan.

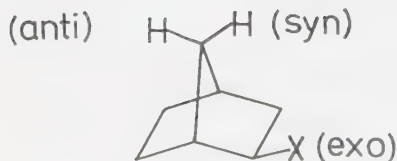
Nimmt ein Substituent cis-Stellung zur Hauptbrücke ein, so spricht man häufig von einer "exo-Stellung" des Substituenten. Der umgekehrte Fall

- trans-Stellung des Substituenten zur Hauptbrücke - wird oft als "endo-Stellung" bezeichnet. Sind gleichwertige Brücken vorhanden wie im Bicyclo- $[2.2.2]$ -octen-(2), so wird die Doppelbindung als Bezugspunkt gewählt. Die endo-exo-Isomerie verschwindet bei der Hydrierung einer solchen Doppelbindung. Beim Bicyclo $[2.2.2]$ octan ist keine exo- oder endo-Stellung mehr unterscheidbar.

Die syn- und anti-Stellung von Substituenten an überbrückten Systemen muß jeweils entsprechend den Gegebenheiten des betreffenden Systems definiert werden. Folgende Beispiele sollen dies veranschaulichen.



syn- und anti-Stellung in
Bezug auf die Doppelbindung



syn- und anti-Stellung in
Bezug auf den Substituenten X

III. Ketene, Ketendimere und Bisketene:

Allgemeine Methoden zur Darstellung von Ketenen sind:

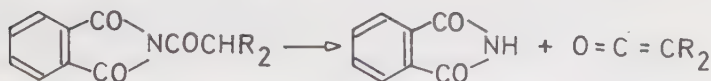
1. Abspaltung von Halogenwasserstoff (HX) aus Säurehalogeniden



2. Abspaltung von Halogen aus α -halogenierten Säurehalogeniden



3. Thermische Zersetzung von Dialkyl- oder Diaryl-acetylphthalimiden



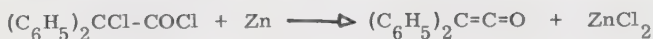
Keten selbst $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, der einfachste Vertreter dieser Körperklasse, wird durch Pyrolyse von Aceton, Essigsäure oder Acetanhydrid erhalten. Es wurde zum ersten Male von Wilsmore¹⁰⁾ im Jahre 1907 durch Pyrolyse von Aceton an einem heißen Platindraht dargestellt.



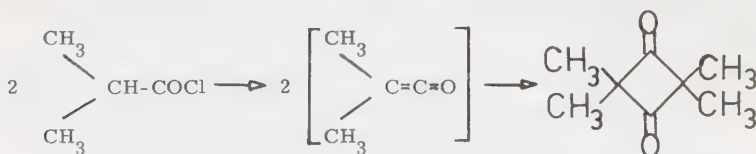
Die meisten Ketene, besonders die Aldoketene, sind sehr instabile Verbindungen, die sich sehr leicht dimerisieren und polymerisieren. Von den Vertretern der Ketoketene sind aber auch einige stabile Ketene dargestellt

10) N. T. M. Wilsmore, J. Chem. Soc. (London) 91, 1938 (1907).

worden, von denen das Diphenylketen das bekannteste ist. Es wurde von Staudinger ¹¹⁾ als erste Verbindung mit der Ketengruppierung überhaupt im Jahre 1905 aus dem Diphenylchloroessigsäurechlorid mittels Zink gewonnen.



Bei dem Versuch, aus Isobuttersäurechlorid das monomere Keten durch HCl-Abspaltung mit starken Tertiärbasen darzustellen, erhielten Wedekind und Weißwange ¹²⁾ ausschließlich ein dimolekulares Produkt, das als 2.2.4.4-Tetramethyl-cyclobutan-dion-(1.3) identifiziert wurde ¹³⁾.



Dieses Ergebnis ist nicht weiter verwunderlich, denn die Salze von tertiären Aminen, die bei solchen Reaktionen entstehen, katalysieren die Dimerisierung von Keten ¹⁴⁾.

Sauer ¹⁵⁾ berichtet, daß Adipinsäurechlorid beim Behandeln mit Triäthylamin zwar quantitativ dehydrohalogeniert wird, aber das Produkt, das nach der Abtrennung des Aminsalzes erhalten wurde, verharzte bei der

11) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1735 (1905).

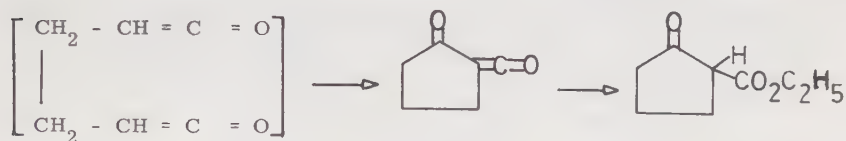
12) E. Wedekind u. W. Weißwange, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1631 (1906).

13) W. E. Hanford u. J. C. Sauer, Org. Reactions III, 108 (1946).

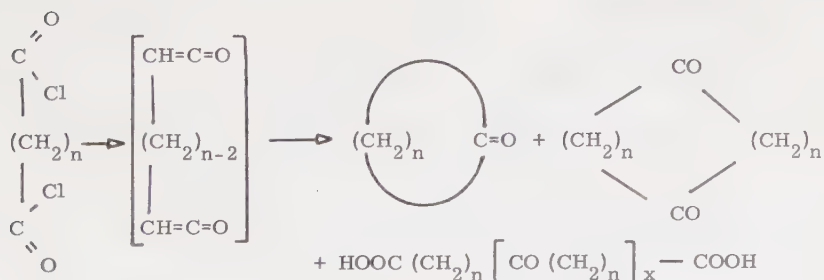
14) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 594 (1908).

15) J. C. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 69, 2444 (1947).

Destillation. Daraufhin wurde das Reaktionsprodukt, ohne das Lösungsmittel zu entfernen, mit Äthanol behandelt, und es wurde in 40-proz. Ausbeute Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester isoliert. Er nimmt an, daß das bifunktionelle Keten, das zuerst gebildet wird, teilweise intramolekulare Cyclisierung zu (α -Keto-tetramethylen)-keten erleidet, das dann mit Äthanol zu Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester weiterreagiert.

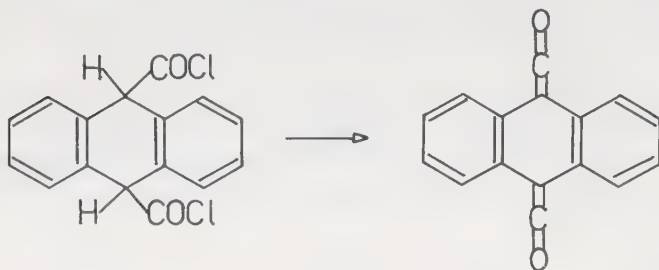


Aufbauend auf dieser Arbeit haben Blomquist und Spencer ¹⁾ unter den Bedingungen hoher Verdünnung Suberinsäurechlorid und Thapsiasäurechlorid mit Triäthylamin umgesetzt. Nach Verseifung und Decarboxylierung des Reaktionsproduktes erhielten Sie neben viel polymerem Material Cycloheptanon und Cyclotetradecandion - (1.8) bzw. Cyclopentadecanon und Cyclotriakontandion-(1.16). Die folgende allgemeine Gleichung soll dies veranschaulichen.



Die Autoren haben keinen Versuch unternommen, irgendwelche Zwischenprodukte zu isolieren oder Vermutungen über deren Struktur anzustellen.

Die Darstellung eines stabilen monomeren Bisketens, Anthrachinon-bisketen, gelang Blomquist und Meinwald im Jahre 1957 ¹⁶⁾ durch Dehydrohalogenierung von 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäurechlorid mit Triäthylamin in 90-proz. Ausbeute.



Dies war, wenn man von dem Sonderfall Kohlensuboxid absieht, die erste erfolgreiche Darstellung eines stabilen Bisketens.

IV. Die Photochemie:

1. Theoretische Grundlagen:

Die Photoreaktionen, von denen in der organischen Chemie meist die Rede ist, werden durch sichtbares oder ultraviolettes Licht ausgelöst ($\lambda > 200 \text{ m}\mu$). Durch Absorption von Strahlung wird ein Molekül in einen energetisch höheren Zustand versetzt. Da elektronische Übergänge, bei denen die Multiplizität nicht erhalten bleibt, streng verboten sind, sind praktisch alle unter normalen Bedingungen zu beobachtenden Absorptionen eine Folge von Singlett-Singlett Übergängen unter Ausbildung schwingungsangeregter höherer Singlettzustände (Franck-Condon-Prinzip). Aus diesen angereg-

16) A.T. Blomquist u. Y.C. Meinwald, J. Amer. chem. Soc. 79, 2021 (1957).

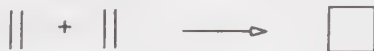
ten Zuständen kann die Molekel nun entweder unter Produktbildung (möglicherweise über weitere Zwischenstufen) weiterreagieren, oder aber sie kehrt auf einem oder mehreren der zahlreichen Wege der Energie-Dissipation (z. B. strahlungsloser Übergang in den Grundzustand, Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Selbstlöschung, Energieübertragung, Adduktbiradikalbildung usw.) in den Grundzustand zurück. Kommt es dabei zur Umwandlung von Stoffen, die selbst nicht die Strahlungsenergie absorbiert haben, so spricht man von Photosensibilisation ¹⁷⁾.

2. Begriffsbildung und Systematik von C₄-Cyclomerisationen:

Cycloadditionen und Cycloisomerisierungen werden unter dem Oberbegriff "Cyclomerisation" zusammengefaßt. Man versteht darunter chemische Umwandlungen, in denen summarisch nur σ -Elektronenpaare auf Kosten von π -Elektronenpaaren entstehen, sofern dabei keine bereits bestehenden σ -Bindungen gelöst werden ¹⁷⁾.

a) C₄-Cycloadditionen (Übergänge $2\pi \longrightarrow 2\sigma$)

α) Bildung von Cyclobutanen



β) Bildung von Cyclobutenen



17) R. Steinmetz, Fortschritte d. chem. Forsch. 7, 450 (1967).

b) C_4 -Cycloisomerisierung

α) Bildung von Cyclobutenen (Übergänge $1\pi \rightarrow 1\sigma$)



β) Bildung von Bicyclo[1.1.0]butanen (Übergänge $2\pi \rightarrow 2\sigma$)



γ) Bildung von Cyclobutanen (intramolekulare C_4 -Cycloaddition, Übergänge $2\pi \rightarrow 2\sigma$)



3. Erlaubte synchron verlaufende Cycloadditionsreaktionen:

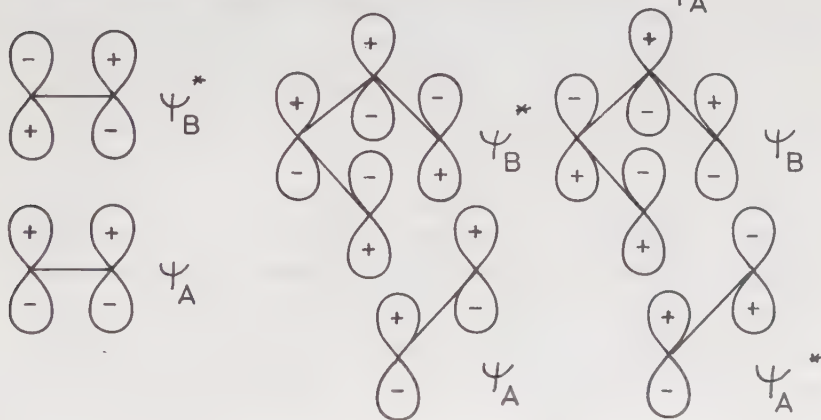
Im Fall der synchron verlaufenden Cycloaddition zweier oder mehrerer Systeme sind nach den Regeln von Woodward und Hoffmann^{18,19)} für den Ablauf der Reaktion die Überlappungsmöglichkeiten zwischen dem obersten besetzten Molekülorbital (MO) jedes Systems mit den niedrigsten unbesetzten MOs der anderen Systeme von besonderer Bedeutung, da die Beziehungen zwischen den bindenden MOs der beteiligten Systeme einen geringen Einfluß auf die Gesamtenergie besitzen.

Tritt bei Kombination des obersten besetzten MO des einen Systems mit dem niedrigsten unbesetzten MO des anderen Systems Überlappung ein,

18) R.B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395, 2046, 2511, 4388, 4389 (1965).

19) R.B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797-870 (1969).

so ist nur thermische Reaktion möglich, während bei negativer Überlappung nur photochemische Reaktion möglich ist. Das Beispiel zweier Äthylene zeigt, daß die Überlappung zwischen dem besetzten MO ψ_A

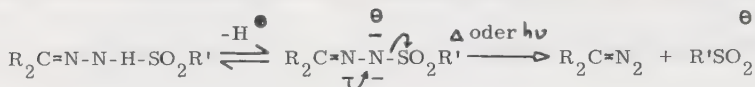


des einen Systems, und dem unbesetzten MO ψ_B^* des anderen Systems verschwindet (nur photochemische Reaktion möglich), während sich bei der Kombination Äthylen-Butadien positive Überlappungen zwischen den entsprechenden MOs ergeben (nur thermische Reaktion möglich). Experimentell sind für thermische $[\pi 2s + \pi 2s]$ - C_4 -Cycloadditionen keine Beispiele bekannt, wohl aber für den entsprechenden photochemischen Prozeß. Aufgrund der skizzierten Orbitalbetrachtungen ist es möglich zu erklären oder vorauszusagen, welche Prozesse thermisch (nämlich: $4 + 2$, $6 + 4$, $8 + 2$, $2 + 2 + 2$) und welche photochemisch (nämlich: $2 + 2$, $4 + 4$, $6 + 2$, $4 + 2 + 2$) verlaufen. Die Ziffern 2, 4, 6 und 8 sollen die Anzahl der π -Elektronen der beteiligten Systeme darstellen.

Photoinduzierte $[\pi 2s + \pi 2s]$ - Ketendimerisierungen wären nach Woodward und Hoffmann¹⁹⁾ erlaubt, da das Verhalten eines Ketens als $\pi 2s$ - Komponente durch das orthogonale π -C=O-System und durch die Wechselwirkung mit den beiden einsamen Elektronenpaaren am Sauerstoff nicht bedeutend beeinflußt wird.

V. Die Bamford - Stevens - Reaktion : 20)

Die alkalische Spaltung von Sulfonylhydrazonen (Bamford - Stevens-Reaktion) ⁶⁾ ist eine verbreitete Methode zur Erzeugung von Carbenen. Die primär entstehenden Diazoverbindungen sind in vielen Fällen isolierbar.



Die relativ stabilen Aryldiazoverbindungen ^{6, 21)} und Diazoketone ²²⁾ lassen sich mit wäßrigen und alkoholischen Basen gewinnen. Zur Darstellung von Diazoalkenen ²³⁾ und Diazoalkanen ²⁴⁾ müssen die Alkalisalze der Sulfonylhydrazone trocken oder in hydroxylfreien Lösungsmitteln erhitzt werden. Sulfonylhydrazon-Lithiumsalze erhält man durch Umsetzung der Sulfonylhydrazone mit einem Äquivalent Butyllithium in Tetrahydrofuran/n-Hexan ²⁴⁾.

Meist wird jedoch auf eine Isolierung der Diazoverbindung verzichtet und die Sulfonylhydrazon-Spaltung bei 160 bis 180° ausgeführt. Unter die-

20) W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue, S. 137-141 (1969), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

21) D.G. Farnum, J.org.Chemistry 28, 870 (1963).

22) M.P. Cava, R.L. Litle u. D.R. Napier, J.Amer.chem. Soc. 80, 2257 (1958).

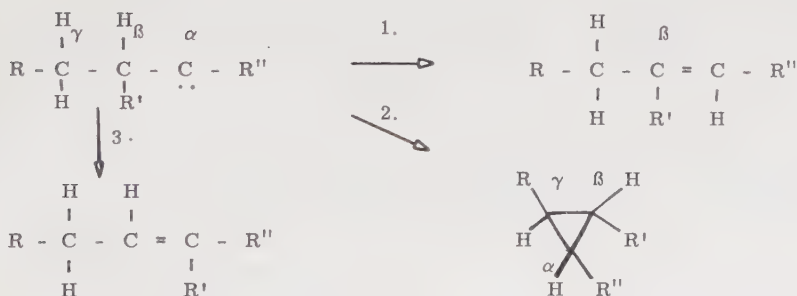
23) G.L. Closs, L.E. Closs u. W.A. Böll, J.Amer.chem. Soc. 85, 3796 (1963);

G.L. Closs u. R.B. Larrabee, Tetrahedron Letters 1965, 287.

24) G.M. Kaufmann, J.A. Smith, G.G. van der Strouw u. H. Shechter, J.Amer.chem.Soc. 87, 935 (1965).

sen Bedingungen entstehen durch thermischen Zerfall der Diazoverbindungen Carbene oder deren Folgeprodukte, die vorwiegend nach folgenden Reaktionswegen entstehen: ²⁰⁾

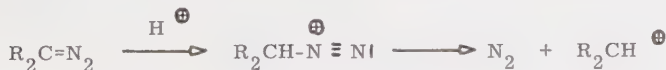
1. Einschiebung in β -C-H-Bindungen (Olefin-Bildung)
2. Einschiebungen in γ -C-H-Bindungen (Cyclopropan-Bildung)
3. Alkylwanderung (innere Olefin-Bildung)



Reaktion von Alkyl- bzw. Dialkyl-Carbenen

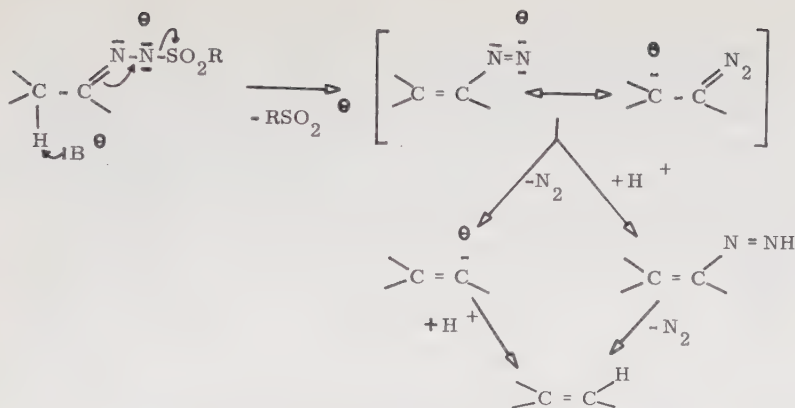
Einige Fehlerquellen müssen hierbei beachtet und vermieden werden:

In protonenhaltigen Medien bilden sich über Diazonium-Ionen Carbonium-Ionen und deren Folgeprodukte ²⁵⁾.



Häufig wird Natriummethanolat als Base zur Sulfonylhydrazon-Spaltung verwendet; das gebildete Methanol kann als Protonenquelle dienen und muß möglichst rasch aus der Reaktion entfernt werden. Auch Sulfonylhydrazon selbst wirkt als Säure; daher ist das Sulfonylhydrazon zu einem Basenüberschuß zu geben. Bei unvollständiger Umwandlung des Sulfonylhydrazons in

25) J. W. Powell u. M. C. Whiting, Tetrahedron 7, 305 (1959);
12, 168 (1961).



Aluminiumalkoholate katalysieren als Lewis-Säuren die Zersetzung von Diazoalkanen und führen zu carbenoiden Reaktionen ³²⁾. Als verwendbare Basen bleiben nach diesen einschränkenden Hinweisen praktisch nur die Alkoholate der Alkalimetalle.

Bei geeigneter Struktur des Alkylrestes und richtiger Wahl der Reaktionsbedingungen haben Kontrollversuche völlige Übereinstimmung zwischen der Bamford - Stevens - Reaktion und der Thermolyse von Diazoalkanen ergeben ³³⁾. In einer photochemischen Variante ³⁴⁾ kann man Salze der Sulfonylhydrazone durch Belichten in Diazoalkane überführen. Hierbei stellt sich nur eine geringe Stationärkonzentration der Diazoverbindung ein, da diese wegen ihrer langwelligen Absorption rasch photolytisch wird. Die Belichtung von Sulfonylhydrazon-Salzen ist besonders dann vorteilhaft, wenn thermolabile Sulfonylhydrazon-Salze vorliegen oder thermolabile Reaktionsprodukte zu erwarten sind.

32) R.H. Shapiro, Tetrahedron Letters 1966, 3401.

33) W. Kirmse u. K. Horn, Chem. Ber. 100, 2698 (1967).

34) W.G. Dauben u. F.G. Willey, J. Amer. chem. Soc. 84, 1497 (1962).

VI. Die Diels-Alder-Reaktion (Dien-Synthese) : 7, 35, 36, 37)

Unter der Diels-Alder-Reaktion versteht man die cis-1,4-Addition einer Verbindung mit einer Doppel- oder Dreifachbindung - gewöhnlich noch durch eine dazu konjugierte, ungesättigte funktionelle Gruppe aktiviert - an ein konjugiertes Dien unter Bildung einer cyclischen Verbindung. Im Folgenden seien einige typische Beispiele für die Diels-Alder-Reaktion angeführt.



Dien

Dienophil

Addukt

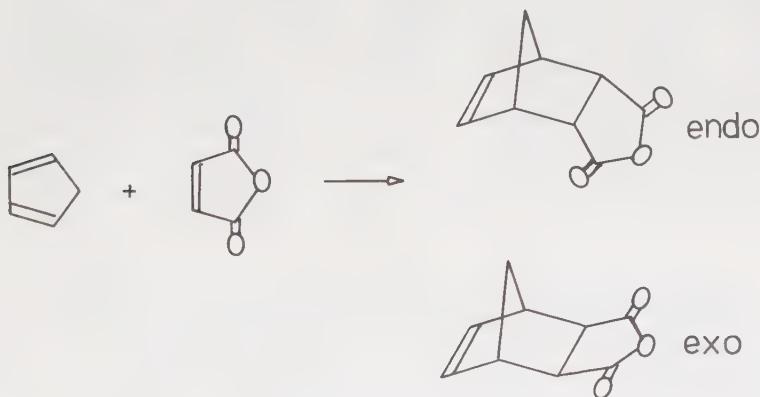
35) M. C. Kloetzel, Org. Reactions 4, 1-59 (1948) u.
H. L. Holmes *ibid.* 4, 60-173 (1948).

36) K. Alder, Neuere Methoden der org. Chemie, Bd. 1, S. 251-358 (1943).

37) J. Sauer, Angew. Chem. 78, 233 (1966) u. 79, 76 (1967).

Die große synthetische Bedeutung der Diensynthese für die organische Chemie liegt in den zahlreichen Variationsmöglichkeiten sowohl beim Dien als auch beim Dienophil. Dadurch ist eine Reihe komplizierter, vor allem bicyclischer Systeme relativ leicht zugänglich geworden, die auf anderen Wegen schwer darzustellen wären.

Voraussetzung für eine Diels-Alder-Reaktion ist, daß das Dien in der cis-Konfiguration vorliegt. Cyclopentadien, in dem die cis-Stellung der Doppelbindung fixiert ist, läßt sich daher leicht mit einem Dienophilen umsetzen. Weiterhin ist die Dien-Synthese stereoselektiv ³⁸⁾. Bei der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Cyclopentadien ist theoretisch die Bildung von zwei Stereoisomeren, nämlich der endo- und der exo-Konfiguration, möglich.

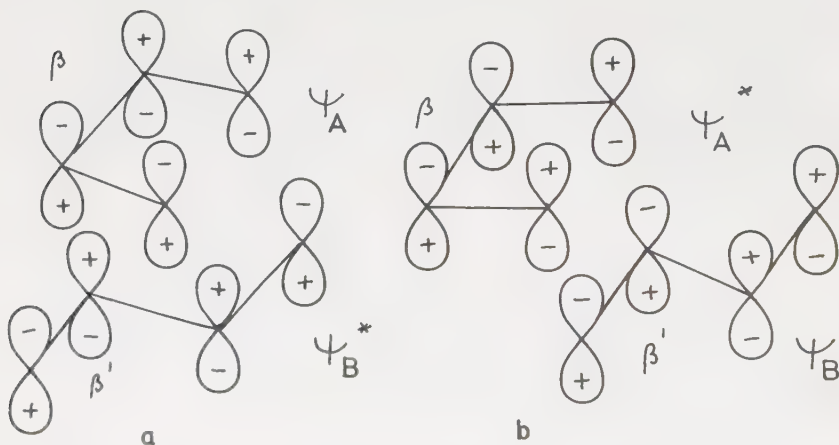


Tatsächlich findet man aber praktisch ausschließlich die Bildung der endo-Form. Die im Falle des Norbornen-Systems thermodynamisch stabilere exo-Verbindung wird zu weniger als 1,5 % gebildet. Dies wurde früher dadurch erklärt, daß der Übergangszustand, in dem die reagierenden Zentren übereinanderliegen, mit der "maximalen Häufung" an Doppelbindungen am

38) J.G. Martin u. R.K. Hill, Chem.Reviews 61, 537 (1961).

meisten begünstigt ist ³⁹⁾.

Nach neueren Anschauungen gelangten Woodward und Hoffmann ^{18, 19)} durch ihre Betrachtungen über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie zur Klärung dieses Phänomens. Dies sei am Beispiel der Diels-Alder-Reaktion zwischen zwei Molekülen Butadien erläutert. Für diese Reaktion kommen zwei Übergangszustände a und b in Frage.



Man sieht, daß sich in der endo-Konfiguration a im Gegensatz zur exo-Konfiguration b die Orbitale β und β' sehr nahe kommen. Die symmetrieeerlaubte Mischung des höchsten besetzten "Dien"-Orbitals (ψ_A) mit dem niedrigsten unbesetzten "Olefin"-Orbital (ψ_B^*) und umgekehrt zeigt im Übergangszustand a eine Überlappung d.h. energiesenkende Wechselwirkung zwischen den benachbarten Orbitalen β und β' , die im Übergangszustand b nicht vorhanden ist. So wird also für die synchrone ($\pi 4s + \pi 2s$) - Cycloaddition der endo-Übergangszustand a gegenüber dem exo-Übergangszustand b durch symmetriekontrollierte, sekundäre Wechselwirkung stabilisiert.

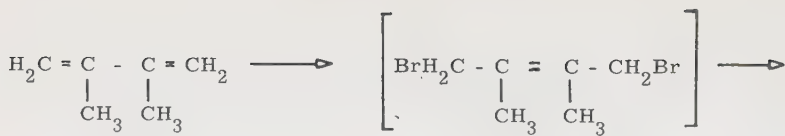
39) K. Alder u. G. Stein, Angew. Chem. 50, 510 (1937).

SPEZIELLER TEIL

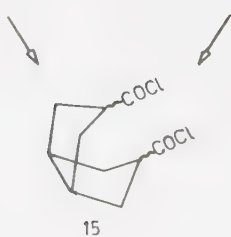
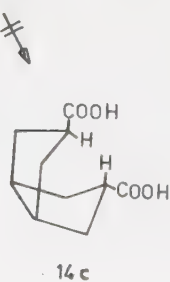
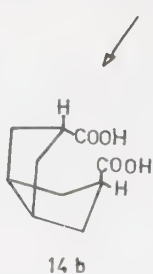
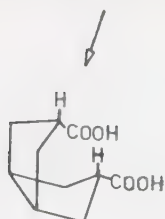
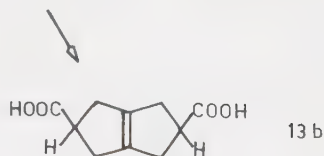
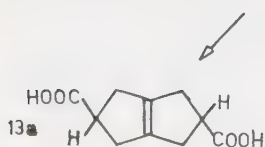
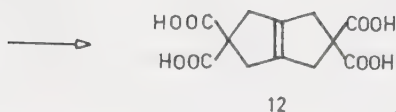
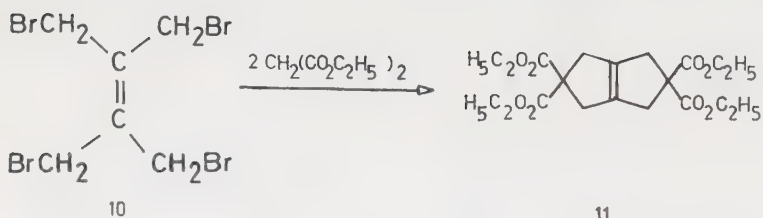
Das Bicyclo [3.3.0] octan-bisketen-(3.7)

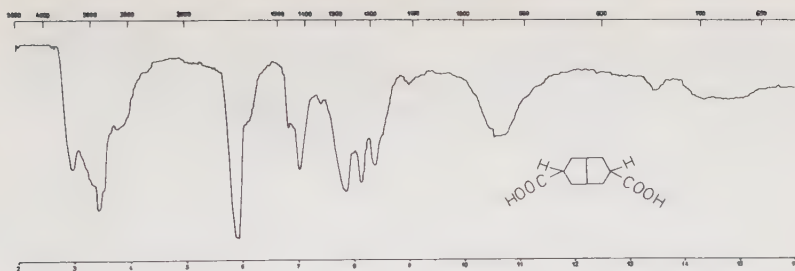
Zu einem Gemisch von zwei Isomeren der Bicyclo [3.3.0] octan-dicarbonsäure-(3.7) (14 a, b) gelangt man nach Cope, Kagan und Keller ⁴⁰⁾ über eine sechs-stufige Synthese. Die Einwirkung von 1 Mol Brom auf 2.3-Dimethylbutadien (9) und anschließende Behandlung des intermediär entstehenden 1.4-Dibrom-2.3-dimethyl-2-butens mit N-Brom-succinimid ergibt Tetra-brommethyl-äthylen (10) in 60-proz. Ausbeute. Durch Umsetzung von 10 mit Malonsäurediäthylester und Natriumäthanolat erhält man in 19-proz. Ausbeute 3.3.7.7-Tetracarbäthoxy-bicyclo - [3.3.0] octen-(1) (11). Die Verseifung und Decarboxylierung führt über die Bicyclo [3.3.0] octen-(1)-tetracarbonsäure-(3.3.7.7) (12) zu einem cis-trans-Isomerengemisch der Bicyclo [3.3.0] octen-(1)-dicarbonsäure-(3.7) (13a) und (13b). Durch Hydrieren des Isomerengemisches 12a und 12b in Eisessig und Platin als Katalysator gelangt man zu einem Isomerengemisch zweier der drei theoretisch möglichen Bicyclo [3.3.0] octan-dicarbonsäuren-(3.7) (14a), (14b) und (14c). Die Bildung der exo-exo-Säure 14c unterbleibt, da der Wasserstoff beim Hydrieren ausschließlich von der sterisch ungehinderten Seite kommt, so daß aus 13b lediglich die endo-endo-Säure entsteht. Die Umsetzung von 14a und 14b mit Oxalylchlorid liefert schließlich das als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Bicyclo [3.3.0] - octan-bisketen-(3.7) notwendige Bicyclo [3.3.0] octan-dicarbonsäure-(3.7)-dichlorid (15).

40) A.C. Cope, F. Kagan u. J. Keller, J. Amer. chem. Soc.
80 , 5499 (1958).

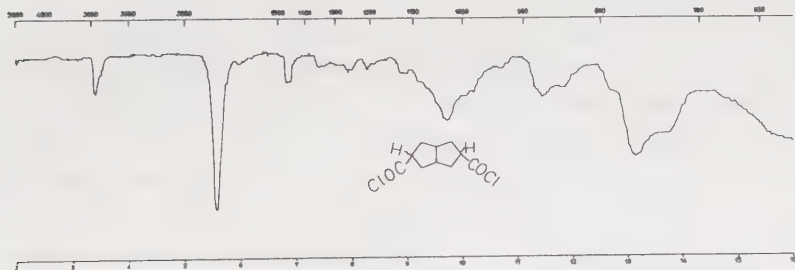


9



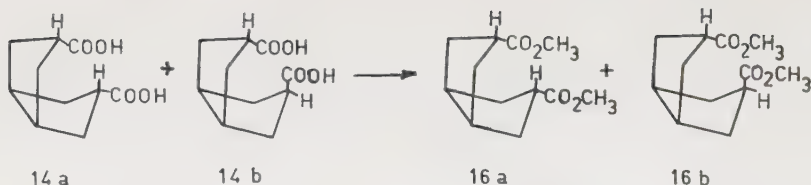


IR-Spektrum des Isomerengemisches von 14a und 14b



IR-Spektrum von 15

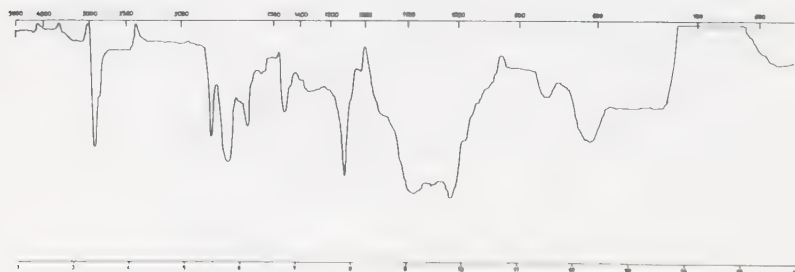
Das NMR-Spektrum des Isomerengemisches von 14a und 14b (D_3CCOCD_3 / 60 MHz) zeigt ein breites Signal bei $3,55 \tau$ für die beiden Säureprotonen und ein Multiplett von $6,8$ bis 9τ für die Ring-Protonen. Die Integration zeigt aber kein eindeutiges Protonenverhältnis. Deshalb wurde 14a und 14b mit einer äther. Diazomethanlösung in die beiden isomeren Bicyclo[3.3.0]octan-dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester (16a) und (16b) übergeführt, um die Struktur von 14a und 14b zu beweisen.



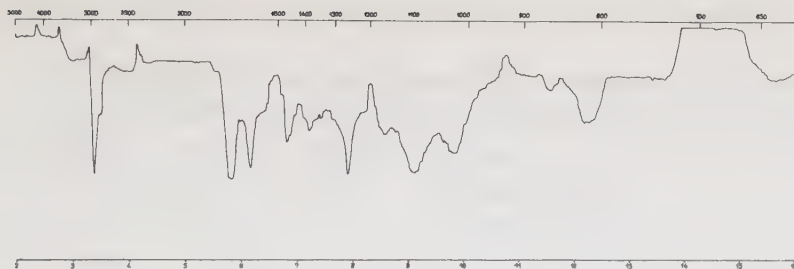
Das NMR-Spektrum von 16a und 16b (CDCl_3 / 100 MHz) mit einem scharfen Signal bei $6,35\tau$ für die sechs Ester-Methylprotonen und einem Multi-
 plett von $6,95$ bis $8,7\tau$ für die 12 bicyclischen Protonen beweist die Struktur von 16a und 16b und somit auch die Struktur von 14a und 14b. Dieser
 Tatbestand wird noch durch das IR-Spektrum und die C,H-Analyse von 16a
 und 16b untermauert.

Nach einer modifizierten Methode von Blomquist und Spencer ¹⁾
 wurde eine Lösung von 15 in absol. Benzol unter den Bedingungen hoher Ver-
 dünnung und gleichzeitiger Belichtung mit einer UV-Niederdrucklampe im
 Laufe von 20 Stunden zugetropft (Reaktion 15 $\longrightarrow$ 18).

Es ist bemerkenswert, daß die quantitative HCl-Abspaltung erst bei der
 Rückflußtemperatur des Benzols gelingt. Versuche bei Raumtemperatur oder
 der Rückflußtemperatur des Äthers eine quantitative Dehydrohalogenierung
 zu erzielen, führten auch bei einer Reaktionszeit von 48 Stunden zu keinem
 Erfolg. Die Prüfung auf Vollständigkeit der Umsetzung konnte IR-spektros-
 kopisch an Hand des Verschwindens der Säurechlorid-Carbonylbande bei
 1811 cm^{-1} verfolgt werden. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 43
 Stunden war die HCl-Abspaltung quantitativ.



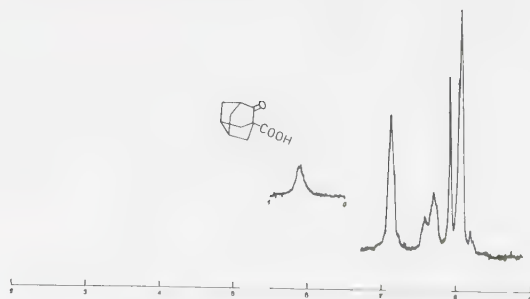
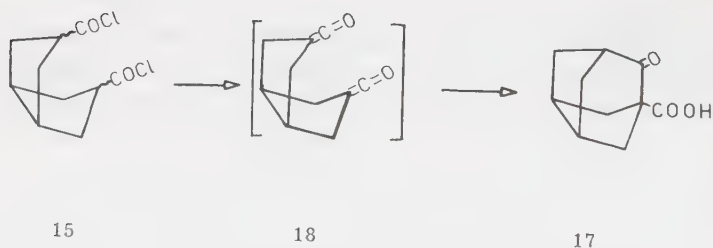
IR-Spekt. d. Reakt. 15 $\longrightarrow$ 18 (unvollständige Umsetzung)



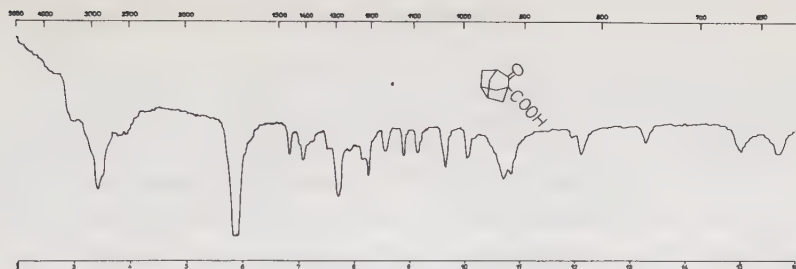
IR-Spektr. d. Reakt. 15 $\longrightarrow$ 18 (vollständige Umsetzung)

Nach dem Abtrennen des abgeschiedenen Triäthylaminhydrochlorids und Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein teerartiger Rückstand, der der Kugelrohrdestillation unterworfen wurde. Bei 180-250°C und 0,3 Torr ging ein zähes, gelbes Öl über, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Daraufhin wurde das Öl in wenig wasserfreiem CHCl_3 gelöst, über eine Kieselgelsäule geschickt, mit CHCl_3 /Essigester eluiert und einzelne Fraktionen aufgefangen. Die ersten beiden Fraktionen von je 100 ml enthielten jeweils ein gelbes Öl, das nicht näher untersucht wurde. Bei der dritten Fraktion wurden nach Entfernen des Lösungsmittels Kristalle erhalten (6,1 % bezogen auf das eingesetzte Öl), die aus Wasser umkristallisiert werden konnten. Das IR-Spektrum zeigte, daß es sich um eine Säure handelte. Da mit DNP-Lösung ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon erhalten wurde, mußte eine Ketosäure vorliegen, was auch mit der aufgespalteten Carbonylbande im IR-Spektrum in Einklang zu bringen war. An Hand des Massenspektrums konnte der Verbindung das Molekulargewicht 180 zugeordnet werden. Das NMR-Spektrum (CDCl_3 / 100 MHz) bewies ebenfalls das Vorhandensein eines sauren Protons bei $-0,6\tau$. Ferner zeigte das NMR-Spektrum ein Signal bei $7,14\tau$ und ein Multipllett von $7,5$ bis $8,4\tau$, für die die Integration das Vorhandensein von drei bzw. acht weiteren Protonen ergibt. Dies alles stimmt mit der Struktur der Tricyclo $\left[3.3.1.0^{3,7}\right]$ -nonan-9-on-carbonsäure-(1) (Noradamantanon-(9)-carbonsäure-(1)) (17) überein, deren Bildung folgendermaßen erklärt wird:

Bei der Kugelrohrdestillation des Rohproduktes der Umsetzung von 15 mit Triäthylamin muß das Bicyclo [3.3.0] bisketen-(3.7) (18) im Gemisch mit viel polymerem Material - daher auch die geringe Ausbeute - erhalten worden sein, das bei der anschließenden Säulenchromatographie auf Kieselgel, das mit 5 % Wasser desaktiviert war, auf Grund der günstigen sterischen Gegebenheiten durch einmalige Wasseranlagerung zu 17 weiterreagierte.

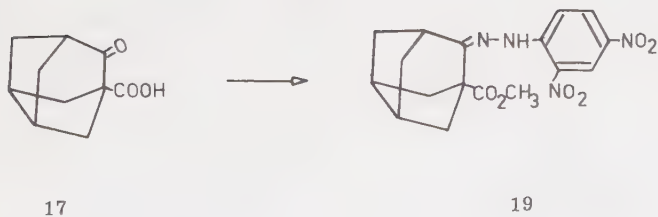


NMR - Spektrum von 17



IR - Spektrum von 17

Die Struktur 17 stimmt mit den spektroskopisch gefundenen Daten und der C, H-Analyse des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons (19) überein. Bemerkenswert ist, daß bei der Bildung von 19 die Säuregruppierung der β -Ketosäure 17 in schwefelsaurer methanol. Lösung gleichzeitig verestert wird. Dieser Schluß wurde aus der C, H-Analyse und dem Auftreten einer Resonanz für drei Protonen bei 6,15 τ im NMR-Spektrum (CDCl_3 / 60 MHz) von 19 gezogen.



Das Bicyclo [3.3.1] nonan-bisketen-(3.7)

In dem Bemühen eine Bicyclo [3.3.1] nonan-dicarbonsäure-(3.7) (30) darzustellen, aus der dann mit Oxalylchlorid das gewünschte Bicyclo [3.3.1] - nonan-dicarbonsäure-(3.7)-dichlorid erhalten werden sollte, nahm der Bicyclo [3.3.1] nonan-dion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester (22) eine Schlüsselstellung ein. Man erhält 22 aus dem Bicyclo [3.3.1] nonan-dion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester (Meerweinester) (20) ^{41,42,43} - aus 2 Mol Methylenmonomalonsäuremethylester, 1 Mol Methylenbismalonsäuremethylester und Natriumniethanolat leicht zugänglich - durch partielle Verseifung der Brückenkopfestergruppierung mit Barytwasser ⁴¹⁾ und anschließende Decarboxylierung des entstandenen Bicyclo - [3.3.1] nonan-dion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-dimethylester-(3.7) (21) ⁴⁴⁾. Allerdings können jeweils nur maximal 4 g 21 decarboxyliert werden, da bei größeren Mengen die Ausbeute beträchtlich unter 60 % absinkt.

41) H. Meerwein u. W. Schürmann,

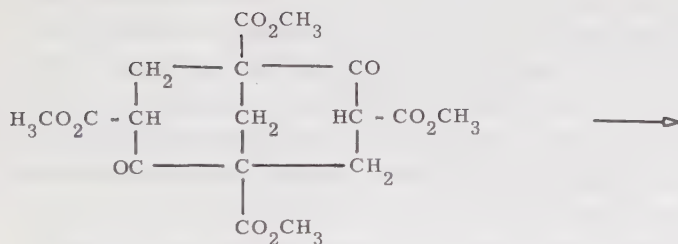
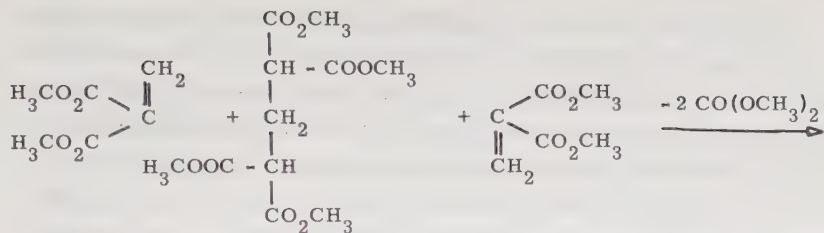
Liebigs Ann. Chem. 398, 223 (1913).

42) H. Meerwein, J. f. prakt. Chem. 104, 181 (1922).

43) S. Landa u. Z. Kamycek, Chem. listy 52, 1150 (1958).

44) V. Prelog u. R. Seiwert, Ber. dtsch. chem. Ges.

74, 1646 (1941).



20

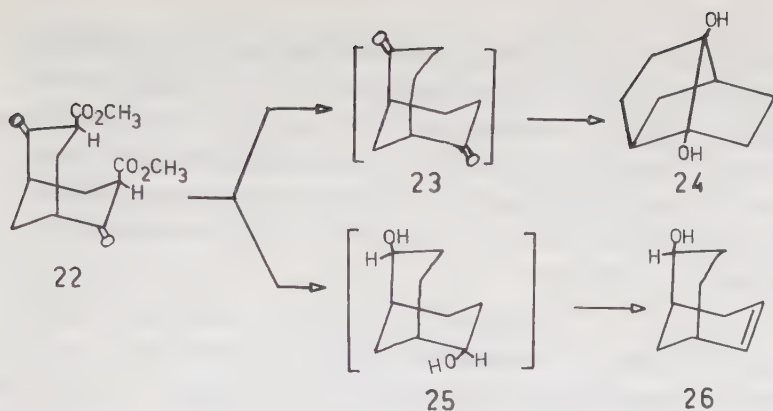


21

22

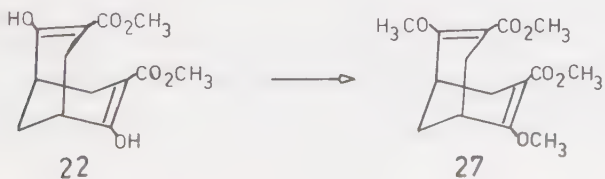
Bei dem Versuch durch Clemmensen-Reduktion von 22 zum Bicyclo-
 [3.3.1] nonan-dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester (29) zu gelangen, wurde
 ein farbloses, kristallines Produkt 24 vom Schmp. 139-140⁰C und ein öli-
 ger, campherartig riechender Rückstand 26 erhalten. Das IR-Spektrum von
 24 zeigte keine Carbonylbande, dagegen aber eine C-OH-Bande bei 3246
 cm⁻¹. Das Molekulargewicht, das massenspektrometrisch ermittelt wurde,
 und die C,H-Analyse ergeben die Summenformel C₉H₁₄O₂. Dies beweist,
 daß 22 verseift und gleichzeitig decarboxyliert wurde und beide Carbonyl-
 gruppen nur bis zum Alkohol reduziert worden waren. Meerwein⁴²⁾ redu-
 zierte Bicyclo [3.3.1] nonan-dion-(2.6) (23) mit Natriumamalgam und er-
 hielt dabei trans-Bicyclo [3.3.1] nonan-diol-(2.6) (25) und ebenfalls eine
 Verbindung mit der Summenformel C₉H₁₄O₂, die dieselben Eigenschaften
 wie 24 besitzt. Meerwein schreibt dieser Verbindung aufgrund der Summen-
 formel, der Bildung eines Diacetats und der Oxydierbarkeit mit Chromtrioxid
 in Eisessig unter Verbrauch von nur einem Mol Sauerstoff und Rückbildung
 von 23 die Struktur eines Tricyclo [3.3.1.0^{2.6}] nonan-diol-(2.6) (24) zu.
 Da 22 von konz. HCl verseift und zu 23 decarboxyliert wird⁴¹⁾, ist die
 Annahme berechtigt, daß die Clemmensen-Reduktion von 22 über zunächst
 gebildetes 23 zum Tricyclo [3.3.1.0^{2.6}] nonan-diol-(2.6) (24) verläuft.

Bei dem öligen Rückstand 26 handelt es sich wahrscheinlich um Bi-
 cyclo [3.3.1] nonen-(6)-ol-(2), das durch einmalige Wasserabspaltung aus
 dem bei der Reaktion ebenfalls gebildeten 25 entstanden sein könnte. Dies
 wird durch die Anwesenheit einer C-OH-Bande und einer C-C-Doppelbin-
 dungsbande im IR-Spektrum von 26 untermauert. Daß die Wasserabspaltung
 aus 25 nicht zweimal erfolgt, führt Meerwein⁴²⁾ auf die Tatsache zurück,
 daß die beiden Hydroxyle in 25 einmal axial und einmal äquatorial gebunden
 sind, wobei nur die axiale Hydroxylgruppe eine Eliminierung erfährt.



Da es aus konformativen Gründen wichtig war, daß die C-Atome 2 und 6 der Verbindung 22 in einem sp^3 -Zustand vorliegen, wurde versucht, 22 der Wittig-Reaktion mit Methylen-triphenyl-phosphoran zu unterwerfen. Die so entstehenden Methylengruppen sollten durch Hydrieren in CH_3 -Gruppen und damit die C-Atome 2 und 6 in sp^3 -hybridisierte Atome umgewandelt werden. Es trat keine Umsetzung ein, und das Ausgangsmaterial 22 konnte zurückgewonnen werden.

Da 22 nach dem NMR-Spektrum vorwiegend in der Enolform vorliegt, wurde 22 in einer Lösung von Methanol/Benzol (1 : 1) mit einer äther. Diazomethanolösung umgesetzt. Der so gewonnene Bicyclo [3.3.1] nonadien-(2,6)-dimethoxy-(2,6)-dicarbonsäure-(3,7)-dimethylester (27) sollte durch Hydrieren in Bicyclo [3.3.1] nonan-dimethoxy-(2,6)-dicarbonsäure-(3,7)-dimethylester übergeführt werden, in dem die beiden C-Atome 2 und 6 die gewünschte sp^3 -Hybridisierung hätten. Die Verätherung von 22 mit Diazomethan verlief mit 55-proz. Ausbeute.



Das NMR-Spektrum von 27 (CCl_4 / 60 MHz) zeigt zwei scharfe Signale bei 6,3 und 6,35 τ für die sechs Ester-Methyl- bzw. sechs Äther-Methylprotonen. Ferner können die Signale bei 7,3 τ und 8,25 τ den beiden Brückenkopf- bzw. den beiden Brückenprotonen zugeordnet werden. Das Multiplett von 7,48 bis 7,8 τ kann den vier Methylenprotonen zugeschrieben werden. Bildungsweise, IR-Spektrum und die C, H-Analyse beweisen die Struktur von 27 zusätzlich.

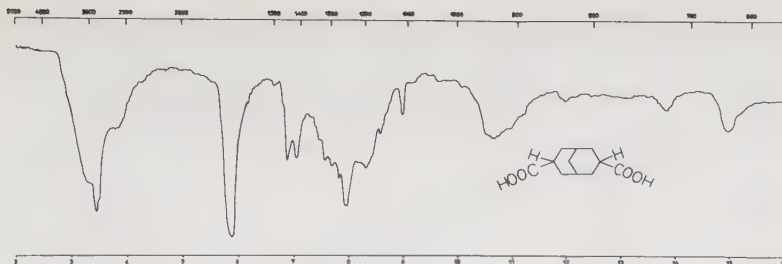
Der Versuch, 27 in methanol. Lösung oder Eisessig in Gegenwart von Platin als Katalysator bei Normaldruck zu hydrieren, resultierte in einer unvollständigen Wasserstoffaufnahme. Ebenso blieb ein Versuch, 27 in methanol. Lösung und Platin als Katalysator im Autoklaven bei 80° und 50 atm zu hydrieren, ergebnislos. Diese schlechte Hydrierbarkeit von 27 ist auf die starke sterische Hinderung der Doppelbindungen zurückzuführen.

Im Laufe der vorliegenden Untersuchungen erhielten wir Kenntnis davon, daß der Bicyclo [3.3.1] nonan-dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester (29) auf folgendem Wege zugänglich ist ⁴⁵⁾. 22, das durch Decarboxylierung von 21 in Nitrobenzol in wesentlich besserer Ausbeute erhalten wurde, wird mit Äthandithiol in das Dithioketal 28 übergeführt, das dann mit Raney-Nickel zu 29 desulfuriert wird. Allerdings benötigt man pro 1 g 29 50 g Raney-Nickel, so daß es schwierig ist, größere Mengen von 29 herzustellen.

Durch Verseifung von 29 gelangt man zur Bicyclo [3.3.1] nonan-dicarbonsäure-(3.7) (30). Darstellungsweise, das IR-Spektrum und die

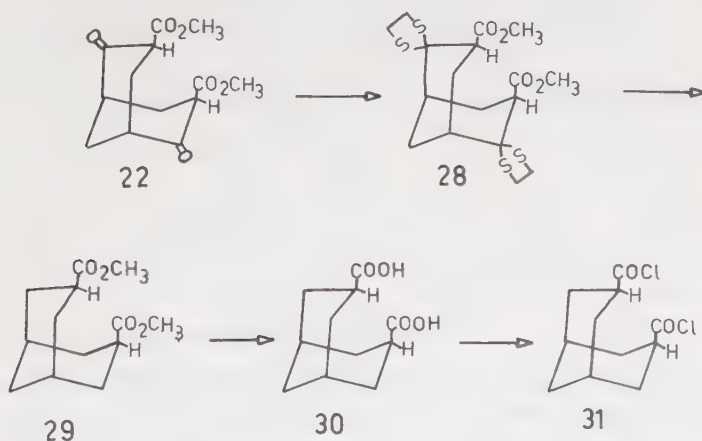
45) Privatmitteilung von H. Stetter :

A. Schulte-Oestrich, Dissertat. München (1959), unveröffentl.

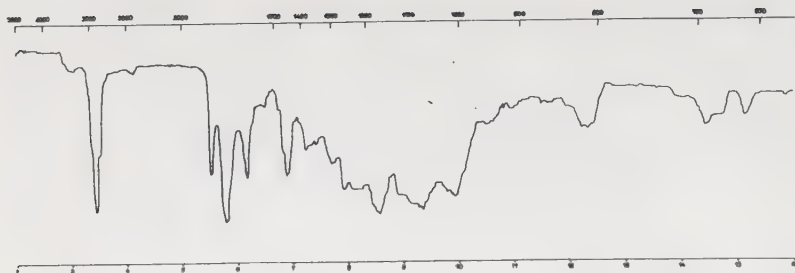


IR - Spektrum von 30

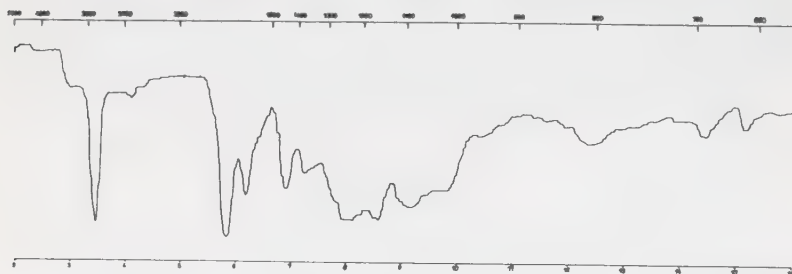
C, H-Analyse beweisen die Struktur von 30. Die Dicarbonsäure 30 konnte schließlich mit Oxalylchlorid in 96-proz. Ausbeute in das für die Darstellung des Bicyclo [3.3.1] nonan-bisketen-(3.7) benötigte Bicyclo [3.3.1] - nonan-dicarbonsäure-(3.7)-dichlorid (31) übergeführt werden.



Die Umsetzung von 31 mit Triäthylamin (Reaktion 31 $\longrightarrow$ 32) und die Kontrolle auf Vollständigkeit der Reaktion erfolgte analog 15 $\longrightarrow$ 18 (s. Seite 26).

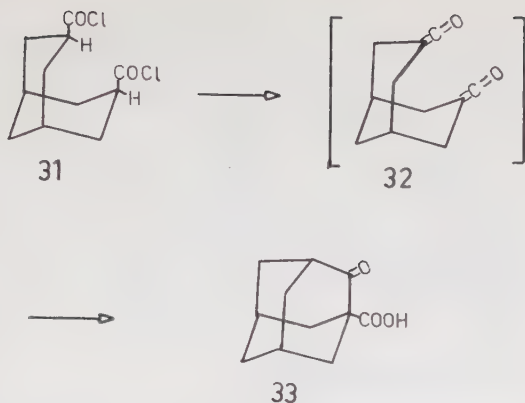


IR-Spektrum d. Reakt. 31 $\longrightarrow$ 32 (unvollst. Umsetzung)

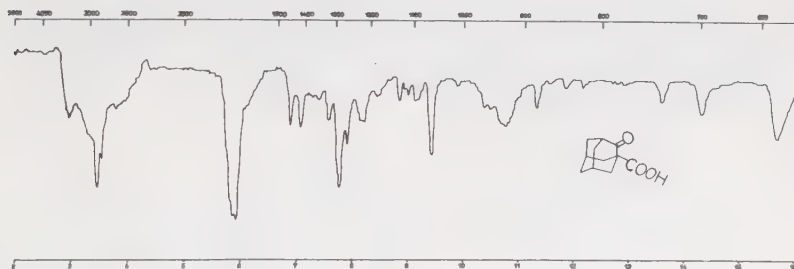


IR-Spektrum d. Reakt. 31 $\longrightarrow$ 32 (vollst. Umsetzung)

Es wurden Kristalle erhalten, die aus Wasser umkristallisiert werden konnten. Auch hier muß angenommen werden, daß bei der Kugelrohrdestillation des Rohproduktes der Umsetzung von 31 mit Triäthylamin das Bicyclo - $[3.3.1]$ nonan-bisketen-(3.7) (32) im Gemisch mit viel polymerem Material erhalten wurde, das bei der anschließenden Säulenchromatographie auf Kieselgel (mit 5 % Wasser desaktiviert) auf Grund der günstigen sterischen Gegebenheiten durch einmalige Wasseranlagerung zu Tricyclo $[3.3.1.1^{3.7}]$ decan-2-on-carbonsäure-(1) (Adamantanon-(2)-carbonsäure-(1)) (33) weiterreagierte.

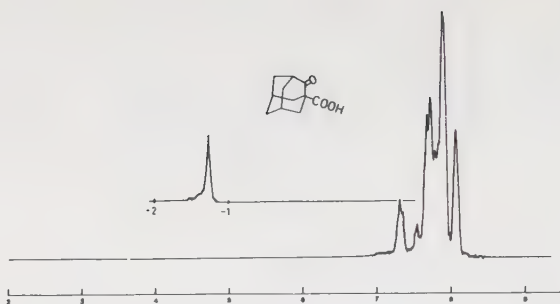


Das IR-Spektrum zeigt deutlich die aufgespaltene Carbonylbande der β -Ketosäure 33.



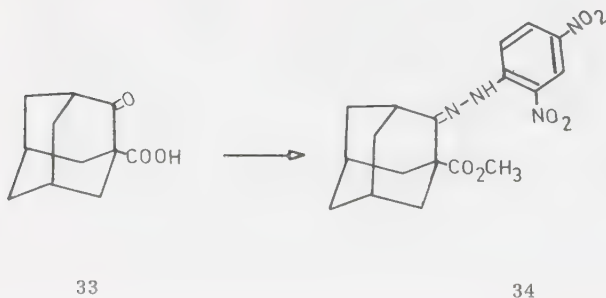
IR - Spektrum von 33

Im NMR-Spektrum von 33 (CDCl_3 / 100 MHz) ist das Signal des sauren Protons bei $-1,25 \tau$ und des der Ketogruppe benachbarten Protons bei $7,35 \tau$ zu erkennen. Das Multipllett von $7,5$ bis $8,2 \tau$ ist den übrigen 12 Protonen zuzuordnen.



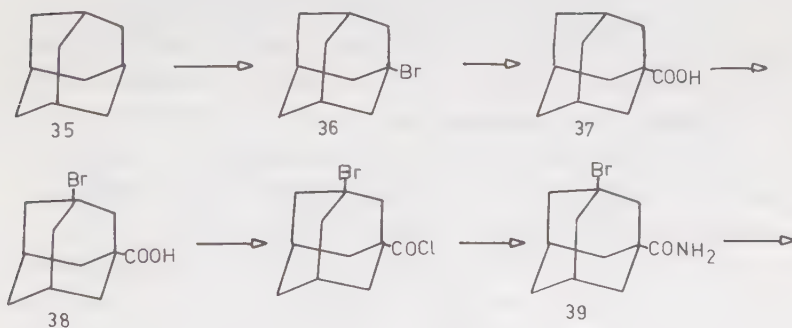
NMR - Spektrum von 33

Die Struktur 33 wird ferner durch das Molekulargewicht von 194 (massenspektrometrisch bestimmt) gestützt und liefert mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in schwefelsaurer methanol. Lösung ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon 34, in dem während der Reaktion die Säuregruppe verestert wurde. Dieser Schluß wurde wiederum aus dem Auftreten einer Resonanz für drei Protonen bei 6,15 τ im NMR-Spektrum von 34 (CDCl_3 / 60 MHz) und aus der C,H-Analyse gezogen.



Die photochemische Reaktion von 3,7-Dimethylen-bicyclo [3.3.1] nonan

Man geht aus vom Adamantan (35)⁴⁶⁾, führt dieses mit Brom in 1-Bromadamantan (36) über⁴⁷⁾ und gelangt nach einer Methode von Koch und Haaf⁴⁸⁾ zur Adamantancarbonsäure-(1) (37)⁴⁹⁾. Aus 37 erhält man mit Brom in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumbromid 3-Brom-adamantancarbonsäure-(1) (38)⁵⁰⁾, deren Säurechlorid mit Ammoniak 3-Brom-Adamantancarbonsäure-(1)-amid (39)⁵¹⁾ liefert. Hofmann-Abbau mit Brom und Natriummethanolat in methanol. Lösung führt zu N- [3-Brom-adamantyl-(1)] -methylurethan (40)⁵¹⁾. In Gegenwart von verd. NaOH erhält man aus 40 3-Methylen-bicyclo- [3.3.1] -nonanon-(7) (41)⁵¹⁾. Die Wittig-Reaktion von 41 mit Methylen-triphenyl-phosphoran liefert schließlich 3,7-Dimethylen-bicyclo [3.3.1] nonan (42)²⁾.



46) P. v. R. Schleyer u. M. M. Donaldson, J. Amer. chem. Soc. 82, 4645 (1960).

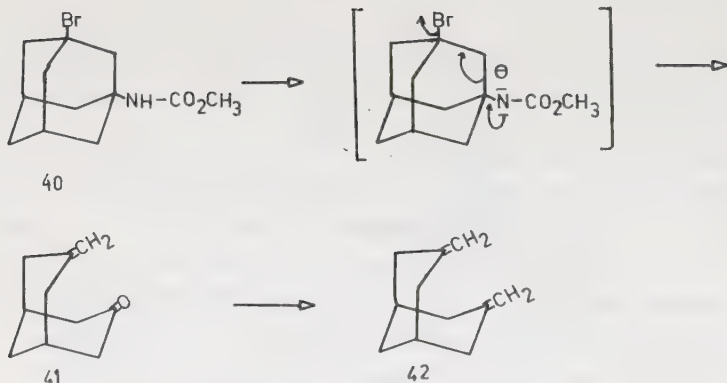
47) H. Stetter, M. Schwarz u. A. Hirschhorn, Chem. Ber. 92, 1629 (1959).

48) H. Koch u. W. Haaf, Liebigs Ann. Chem. 618, 215 (1958).

49) H. Stetter u. E. Rauscher, Chem. Ber. 93, 1161 (1960).

50) H. Stetter u. J. Mayer, Chem. Ber. 95, 667 (1962).

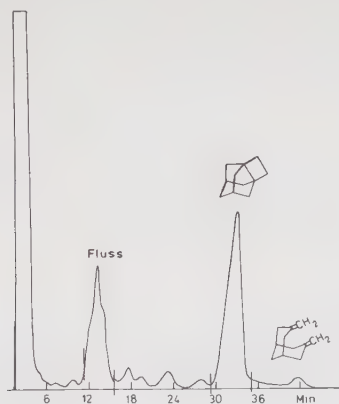
51) H. Stetter u. P. Tacke, Chem. Ber. 96, 694 (1963).



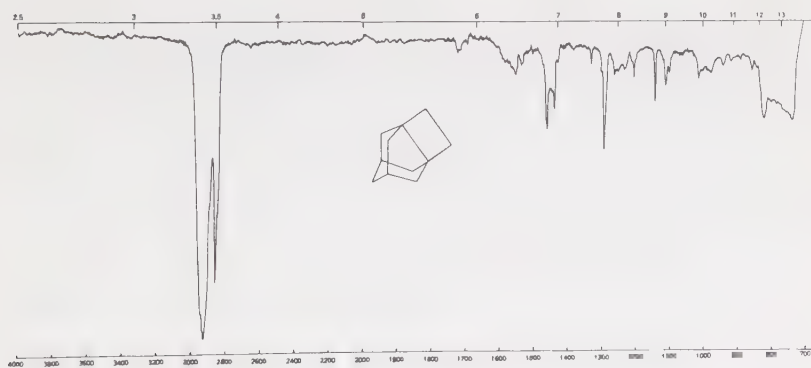
42 wurde in n-Hexan gelöst und unter Ausschluß von Luftsauerstoff mit einer UV-Niederdrucklampe belichtet. Der Fortgang der Reaktion wurde an Hand der Abnahme der Extinktion (durch Entnahme immer derselben Menge Lösung) der Reaktionsmischung beobachtet. Nach 34 Std. blieb die Extinktion konstant und konnte auch durch Zugabe von Benzophenon als Sensibilisator nicht verändert werden. Daraufhin wurde das Lösungsmittel wegen der Flüchtigkeit der eingesetzten und der erwarteten Verbindung über eine 1 m Silberspiegelkolonne, die mit Raschig-Ringen bestückt war, soweit als möglich abdestilliert. Das Gaschromatogramm des Rückstandes zeigt die Anwesenheit einer größeren Anzahl von Substanzen. Das Signal, das im Gaschromatogramm als letztes erscheint, konnte der Ausgangsverbindung zugeordnet werden. Die beiden Substanzen 43 und 44, mit einer Retentionszeit von 12 bzw. 30 Minuten, wurden präparativ gaschromatographisch von den übrigen abgetrennt. 43 stellt eine flüssige, 44 eine farblose, feste Substanz dar. Die Flüssigkeit 43 besteht aus einem Gemisch von drei Verbindungen. Nach dem IR-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Das IR-Spektrum von 44 zeigt keine C-C-Doppelbindungen. Wegen der Anwesenheit von alicyclischen CH-Banden bei 2923 cm^{-1} , 2858 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} und bei 1438 cm^{-1} kann man annehmen, daß ein gesättigter

alicyclischer Kohlenwasserstoff vorliegt.



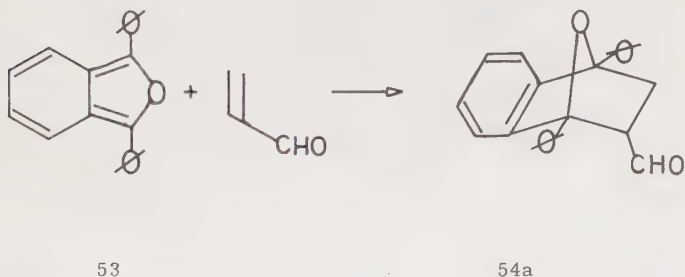
Gaschromatogramm nach der Belichtung von 42
(6 m Säule, Carbowax 20 M, Temp. 138^o, Trägergas: He)



IR - Spektrum von 44

Die Bamford-Stevens-Reaktion mit endo-1.4-Epoxy-1.2.3.4-tetrahydro-
1.4-diphenyl-naphthalin-2-aldehyd-tosylhydrazon

Bei der Umsetzung von 1.3-Diphenyl-isobenzofuran (53), aus 3-Phenylphthalid und Phenylmagnesiumbromid ⁵²⁾ oder über eine Diels-Alder-Reaktionsfolge ⁵³⁾ leicht zugänglich, mit Acrolein sollte nach Etienne und Mitarbeiter ⁵⁴⁾ der kristalline endo-1.4-Epoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl-naphthalin-2-aldehyd (54a) entstehen.



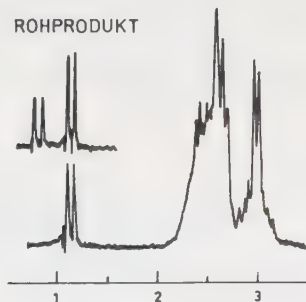
Es wurde aber in jedem Falle ein farbloses, sirupöses Öl erhalten, das nach den Versuchsbedingungen der Autoren nicht zur Kristallisation zu bringen war. Daraufhin wurde eine eigene Versuchsvorschrift ausgearbeitet, und das endo-Isomere 54a in 66-proz. Ausbeute in kristalliner Form erhalten, während das exo-Isomere 54b in der Mutterlauge zurückblieb. Im NMR-Spektrum des Rohprodukts (CCl₄ / 60 MHz) der Umsetzung von 53 mit Acrolein sieht man zwei Dublett-Signale für die beiden magnetisch verschiedenen Aldehydprotonen von 54a und 54b. Da endständige Protonen wegen

52) M. S. Newman, J. org. Chemistry 26, 2630 (1961).

53) R. Adams u. R. B. Wearn, J. Amer. chem. Soc. 62, 1233 (1940).

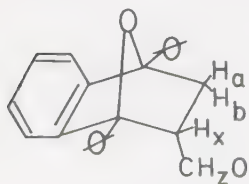
54) A. Etienne, A. Spire u. E. Toromanoff, Bull. Soc. chim. France 1952, 750.

der stärkeren magnetischen Abschirmung bei etwas höherem Feld erscheinen als exo-ständige H-Atome, konnte 54a durch einen Vergleich der NMR-Spektren vom Rohprodukt und von 54a leicht der endo-Konfiguration zugeordnet werden.



NMR-Spektrum von 54a und vom Rohprodukt

Das NMR-Spektrum von 54a (CCl_4 / 60 MHz) zeigt außer dem schon erwähnten Dublett bei $1,15 \tau$ ($J_{zx} = 4,5 \text{ Hz}$) für das Aldehydproton z noch ein Multiplett von $2,25$ bis $3,15 \tau$ für die 14 aromatischen Protonen. Die H-Atome a, b und x können als Protonen eines ABX-Systems betrachtet

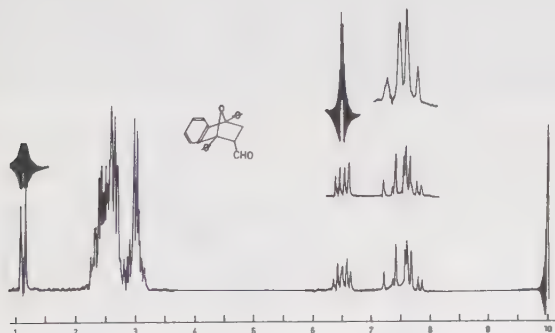


54a

werden. Dies ist erlaubt, weil H_a und H_b nur mit H_x koppeln, obgleich H_x natürlich noch mit dem Aldehydproton z koppelt. Man erhält somit für den AB-Teil acht Linien, deren Mittelpunkt bei $7,53 \tau$ zentriert ist. Für den X-Teil des ABX-Systems würde man vier Signale erwarten, aber

durch die zusätzliche Kopplung mit H_z sieht man im Spektrum fünf Linien (Mittelpunkt ihrer Resonanzen bei $6,5 \tau$), von denen die drei mittleren Doppelsignale darstellen, aber nicht mehr aufgelöst werden. Strahlt man in

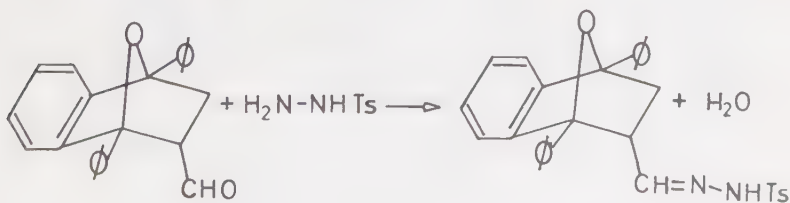
einem Spinentkopplungsversuch die Resonanzfrequenz des Aldehydprotons z ein, so resultiert ein reines ABX-Spektrum mit acht Linien im AB-Teil und vier Signalen im X-Teil. Entkoppelt man den Spin von H_x , dann ergeben H_a und H_b ein einfaches AB-System ($J_{ab} = 12 \text{ Hz}$), wobei das endo-ständige Proton a bei höherem Feld erscheint.



NMR-Spektrum von 54a mit H_z bzw. H_x spinentkoppelt

Die Carbonylbande von 54a erscheint im IR-Spektrum bei 1706 cm^{-1} , die Ätherschwingung bei 1000 cm^{-1} und die Aromatenschwingungen bei 755 bzw. 698 cm^{-1} . 54a ist eine sehr thermolabile Substanz und erleidet schon oberhalb 50°C einen Retro-Dien-Zerfall in die Ausgangsstoffe.

Die Umsetzung von 54a mit Tosylhydrazin ergab in sehr guter Ausbeute das entsprechende Tosylhydrazon 55.

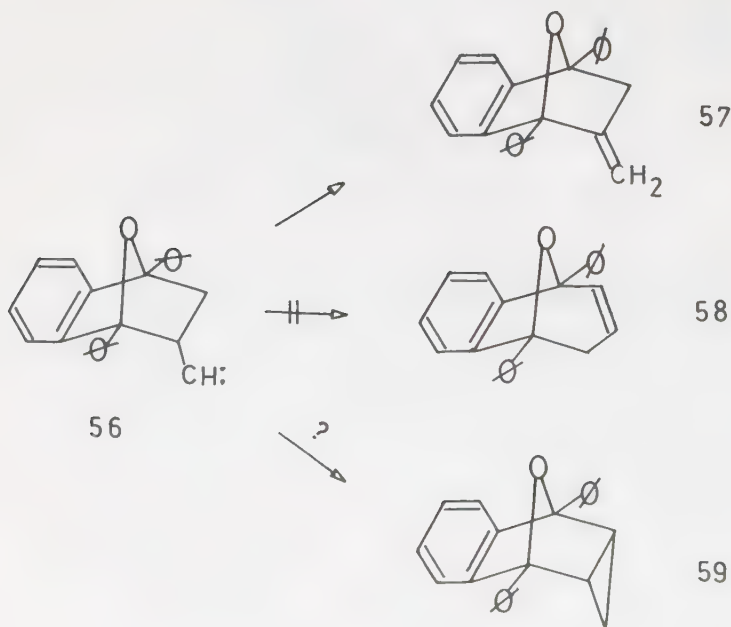


54a

55

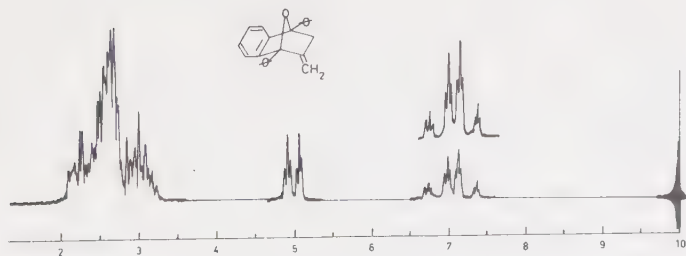
Die C, H, N-Analyse und das IR-Spektrum mit den für Tosylhydrazone charakteristischen Schwingungen bei 1356 und 1168 cm^{-1} beweisen die Struktur von 55.

55 wurde in Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) einer thermischen Bamford-Stevens-Reaktion mit Natriummethanolat als Base unterworfen. Das dabei intermediär entstandene Carben 56 hatte nach Geibel drei Stabilisierungsmöglichkeiten. Es konnte die Exomethylenverbindung 57, das Ring-erweiterungsprodukt 58 und schließlich das Cyclopropanderivat 59 entstanden sein.



Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung ergab vorwiegend die Bildung von 57. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes der Mutterlauge von 57 ließ keine eindeutige Aussage über das Vorhandensein von 59 zu, während die Bildung von 58 vollkommen ausgeschlossen werden konnte. 59 konnte später (s. Seite 52) aus 53 und Cyclopropen in Substanz dargestellt werden. Die vorwiegende Entstehung von 57 läßt neben einem Carben-Mechanismus auch einen Diazonium-Ionen-Carbonium-Ionen-Mechanismus vermuten. Als Protonenquelle mag das bei der alkalisch thermischen Spaltung von 55 entstandene Methanol gewirkt haben (s. Seite 17).

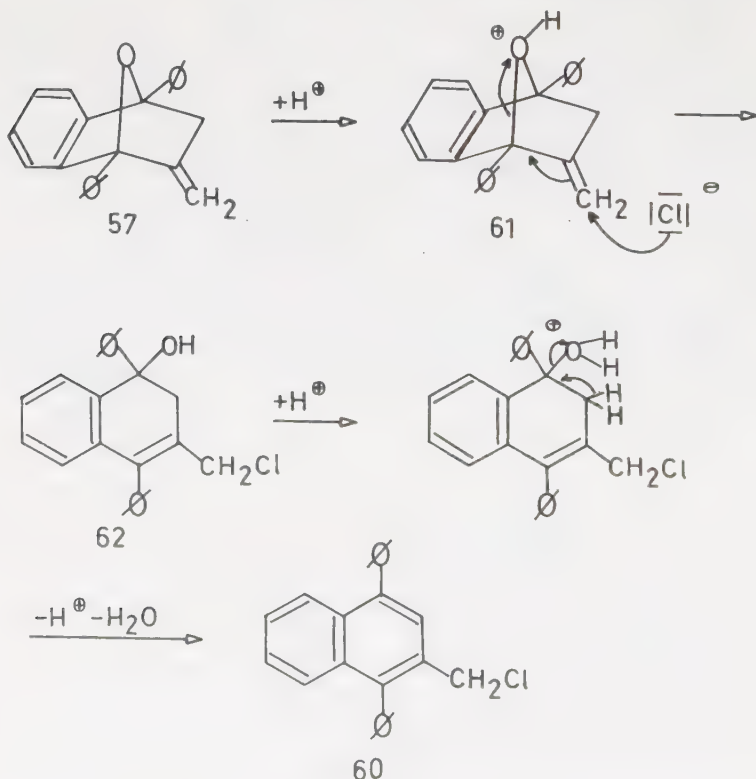
Das NMR-Spektrum von 57 in CDCl_3 (60 MHz) weist von 2,0 bis 3,3 τ ein Multiplett für die 14 aromatischen Protonen auf. Die beiden Exomethylenprotonen sind chemisch etwas verschieden und ergeben deshalb zwei Linien (Mittelpunkt ihrer Resonanzen bei 4,98 τ), die durch Allylkopplung ($J = 2,25 \text{ Hz}$) mit den CH_2 -Protonen des Ringes nochmals in je ein Triplet aufgespalten werden. Die chemische Verschiebung der CH_2 -Protonen liegt in der Größenordnung der Kopplungskonstanten, daher erhält man für diese beiden H-Atome ein AB-System ($J = 15 \text{ Hz}$). Jede Komponente dieses AB-Systems spaltet infolge allylischer Wechselwirkung mit den Exomethylenprotonen in ein Triplet auf, deren Mittelpunkt bei 7,05 τ zentriert ist.



NMR - Spektrum von 57

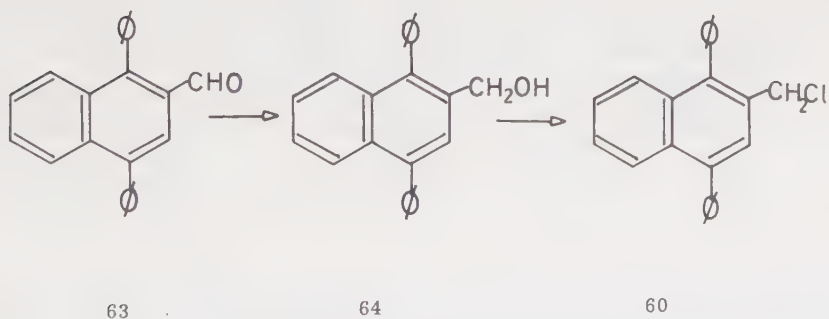
Die CH-Deformationsschwingung der Exomethylengruppe erscheint im IR-Spektrum bei 880 cm^{-1} .

Bei der Einwirkung von Eisessig / konz. Salzsäure auf 57 wurde 2-Chlormethyl-1,4-diphenyl-naphthalin (60) erhalten. Dies ist leicht verständlich, wenn man zuerst eine Protonierung der Ätherbrücke zu dem Oxonium-Ion 61 annimmt. Die Ringöffnung zu 62 erfolgt vermutlich in einer "concerted reaction" ⁵⁵⁾ unter Beteiligung eines Chlor-Ions, das an der Methylengruppe angreift. Durch nochmalige Protonierung und Wasserabspaltung unter Aromatisierung entsteht 60.



55) C.D. Gutsche u. D. Redmore, Carbocyclic Ring Expansion Reactions S. 137 (1968), Academic Press, New York u. London.

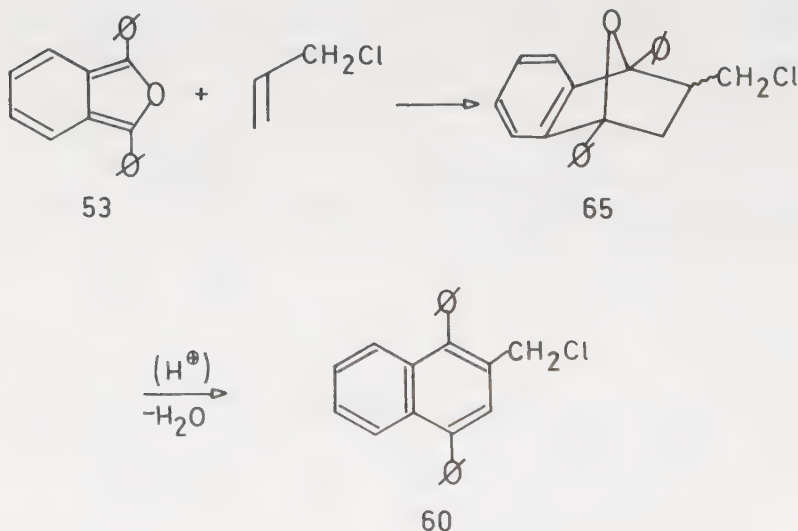
Die Zuordnung zur Struktur 60 erfolgte zunächst aufgrund des NMR-Spektrums (Multiplett von 2,05 bis 3,1 τ für die 15 aromatischen Protonen und ein Singulett bei 5,65 τ für die beiden benzyllischen H-Atome) und der C, H, Cl-Analyse. Verbindung 60 war in der Literatur beschrieben ^{56,57}). Da aber der Schmelzpunkt von 60 mit 113° C um 10° niedriger lag als der in der Literatur angegebene, wurde 60 aus 1.4-Diphenylnaphthalin-2-aldehyd (63) ⁵⁸) durch Reduktion mit Lithiumalanat und anschließende Umsetzung des entstandenen 2-Hydroxymethyl-1.4-diphenylnaphthalins (64) mit Thionylchlorid ⁵⁶) dargestellt. Dieses auf dem angegebenen Wege synthetisierte Produkt hatte ebenfalls einen Schmelzpunkt von 113° und der Mischschmelzpunkt zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Somit muß angenommen werden, daß die Schmelzpunktsangabe von 123° bei 56,57) ein Druckfehler ist.



Ein zusätzlicher Strukturbeweis für 60 konnte durch die Umsetzung von 53 mit Allylchlorid im Überschuß erbracht werden. Das daraus resul-

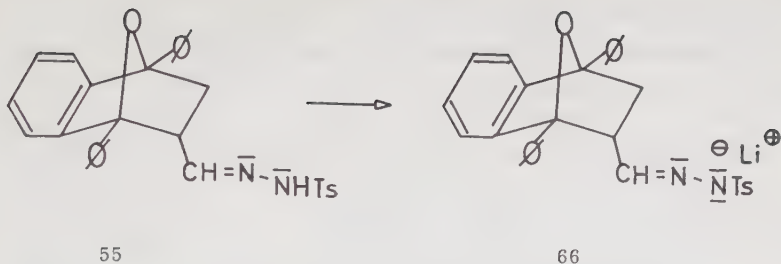
-
- 56) A. Etienne, A. Spire u. E. Toromanoff, Compt. rend. 230, 306 (1950).
 57) J. Robert, Ann. chim. (Paris) 7, 772 (1952).
 58) R. Weiss u. A. Abeles, Monatsh. Chem. 61, 162 (1932).

tierende 2-Chlormethyl-1,4-epoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-diphenyl-naphthalin (65) ergab bei der Einwirkung von Eisessig / konz. Salzsäure unter Ätherspaltung und Aromatisierung wiederum 60 vom Schmelzpunkt 113° . Alle NMR- und IR-Spektren der auf den nun drei verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung 60 waren identisch.



Die Struktur von 65 ist durch das NMR-Spektrum (Multiplett von 2,0 bis 3,3 τ für die 14 aromatischen Protonen und Multiplett von 6,2 bis 8,35 τ für die übrigen fünf H-Atome) und die C, H-Analyse gesichert.

Da bei der alkalisch-thermischen Spaltung von 55 nur eines der drei möglichen Reaktionsprodukte in Erscheinung getreten ist, war es interessant zu untersuchen, wie die Reaktion abläuft, wenn die Spaltung von 55 photolytisch erfolgt. Dazu wurde das Lithiumsalz 66 durch Behandeln von 55 mit der äquivalenten Menge n-Butyllithium in Tetrahydrofuran dargestellt.



Für die Photolyse von 66 wurde eigens eine Belichtungsapparatur aus Quarzglas mit Kühlmantelsystem angefertigt, die im experimentellen Teil abgebildet ist. Nach einer Belichtungsdauer von acht Stunden bei einer Temperatur von 30 bis 40° C war keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten. Die Aufarbeitung ergab 1,1 g 55 (durch Hydrolyse von nicht zersetztem 66 entstanden), 0,2 g 57 im Gemisch mit dem Photodimeren von 53^{59,60}) (Zuordnung nach den NMR- und Massenspektren) und 0,5 g einer Substanz vom Molekulargewicht 378, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte. Diese Verbindung enthält keinen Schwefel und auch keinen Stickstoff mehr. Es muß ihr damit nach der C, H-Analyse die Summenformel C₂₇H₂₂O₂ zugeordnet werden. Nach dem IR-Spektrum ist die Ätherbrücke in dieser Substanz erhalten geblieben. Das NMR-Spektrum läßt keine klare Aussage zu.

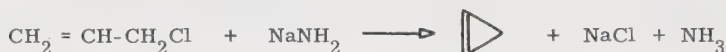
Das NMR-Spektrum vom Rohprodukt der Belichtungsreaktion zeigte neben den Signalen für 57 in geringer Intensität auch noch andere Signale. Aber auch hier konnte 59 nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, während für die Bildung von 58 überhaupt keine Anzeichen vorhanden waren. Es kann also gesagt werden, daß die photolytische Zersetzung des Lithiumsalzes 66 bis auf die Entstehung der Substanz mit der unbekannten Struktur zu denselben Ergebnissen führt wie die alkalisch-thermische Zersetzung von 55.

59) A. Guyot u. J. Catel, Bull. Soc. chim. 35, 1127 (1906).

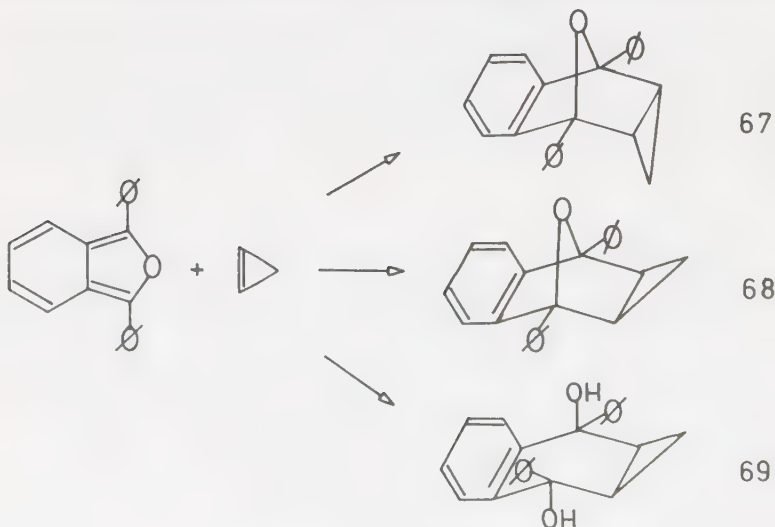
60) A. Le Berre u. G. Lonchambon, Bull. Soc. chim. France 1967, 4328.

Die Umsetzung von 1,3-Diphenylisobenzofuran mit Cyclopropen:

Cyclopropen ist seit 1966 nach Closs und Krantz ⁶¹⁾ aus Allylchlorid und Natriumamid leicht zugänglich.

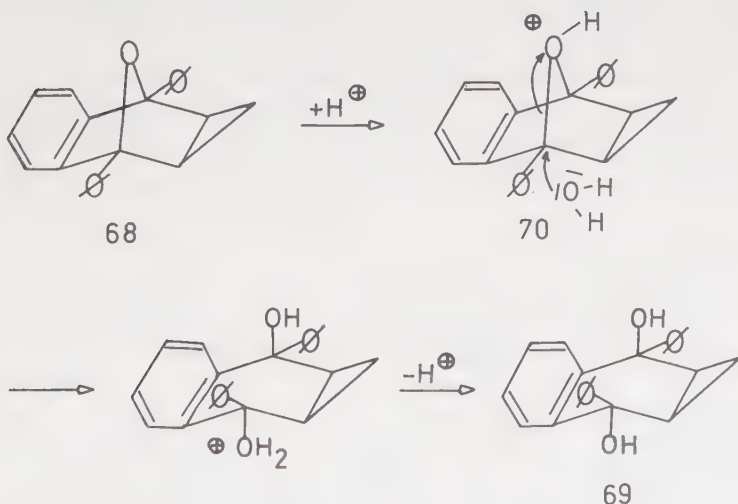


Das bei dieser Reaktion entstehende Gasgemisch aus Cyclopropen und Ammoniak wurde durch eine Waschflasche, die mit 2n- H_2SO_4 gefüllt war, geleitet und das somit von Ammoniak befreite Cyclopropen in einer Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, aufgefangen. Das auf diese Weise dargestellte Cyclopropen wurde in eine Lösung von 53 in Chloroform geleitet bis sich die intensiv gelbe Reaktionsmischung aufhellte und keine Fluoreszenz mehr zu beobachten war. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbliebene Öl, das nach einigen Stunden kristallin wurde, besteht nach dem NMR-Spektrum zu ca. 75 % aus der endo-Verbindung 67, zu ca. 13 % aus der exo-Verbindung 68 und zu ca. 12 % aus der trans-Dihydroxyverbindung 69.



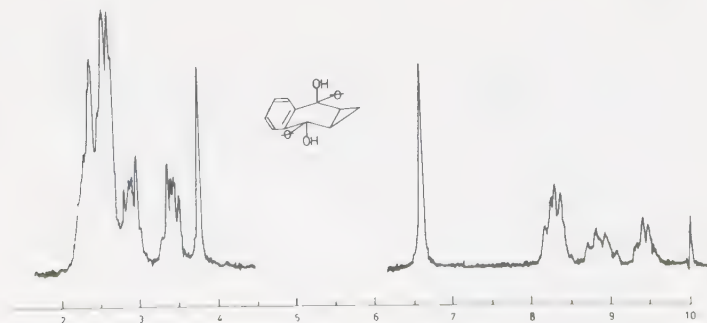
61) G.L. Closs u. K.D. Krantz, J. org. Chemistry 31, 638 (1966).

Bei 67 und 68 handelt es sich um die normalen Reaktionsprodukte einer Diels-Alder-Reaktion, während 69 zweifellos ein Folgeprodukt von 67 oder 68 darstellt, dessen Bildung folgendermaßen zu erklären ist: Bei der Herstellung von Cyclopropen gelangte naturgemäß eine Spur verd. H_2SO_4 als Aerosol in die Kühlfalle und von dieser dann in die Reaktionsmischung. Die Protonierung von 67 oder 68 am Äthersauerstoff ergab zunächst die Bildung des Oxonium-Ions 70, das durch den Angriff von Wasser von der Rückseite her unter Öffnung der Ätherbindung mit anschließender Protonabspaltung zu 69 weiterreagierte. Es besteht Grund zur Annahme, daß aber vorwiegend die exo-Verbindung 68 bei Säureeinwirkung zu 69 reagiert, da hier der nucleophile Angriff des Wassermoleküls von der Rückseite her keiner sterischen Hinderung unterliegt, wie es bei 67 durch die endo-Stellung des Dreirings der Fall ist.



Die Abtrennung von 69 aus der Reaktionsmischung gestaltete sich sehr einfach, da 69 in Äther unlöslich ist, während 67 und 68 sich in Äther sehr gut lösen. Beim Einengen und Abkühlen der ätherischen Lösung wurde 67 in reiner, kristalliner Form erhalten. Rasches Abkühlen der Mutterlauge mit flüssigem Stickstoff ergab 300 mg eines Kristallisates, bei dem es sich nach dem NMR-Spektrum um ein Isomerengemisch aus 86 % der *exo*-Verbindung 68 und 14 % der *endo*-Verbindung 67 handelte.

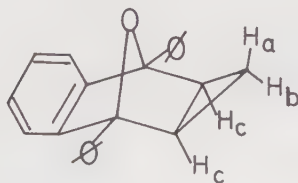
Als Beweise für die Struktur 69 dienen die C,H-Analyse, das Massenspektrum (Molpeak 328, $M-H_2O$ 310) und das IR-Spektrum (OH-Bande bei 3311 cm^{-1}). Für die Zuordnung zur *trans*-Konfiguration war das NMR-Spektrum ausschlaggebend, denn nur wenn die OH-Gruppen zueinander *trans*-ständig sind, haben sie - sofern kein Protonenaustausch stattfindet - eine verschiedene chemische Umgebung, und ihre Signale erscheinen demzufolge bei verschiedenen τ -Werten (OH *syn*-ständig zum Dreiring in DMSO / 60 MHz bei $3,75\tau$, OH *anti*-ständig zum Dreiring bei $6,6\tau$). Ferner zeigt das NMR-Spektrum das Multipllett der 10 aromatischen Protonen der beiden zueinander *trans*-ständigen Phenylgruppen von 2,05 bis $2,75\tau$. Die vier Protonen des ankondensierten Benzolrings ergeben ein AA'BB'-System, dessen Schwerpunkt bei $3,15\tau$ zentriert ist. Bei



NMR - Spektrum von 69

8,35 , 8,9 und 9,45 τ befinden sich die Multipletts für die Resonanzen der vier Dreiringprotonen.

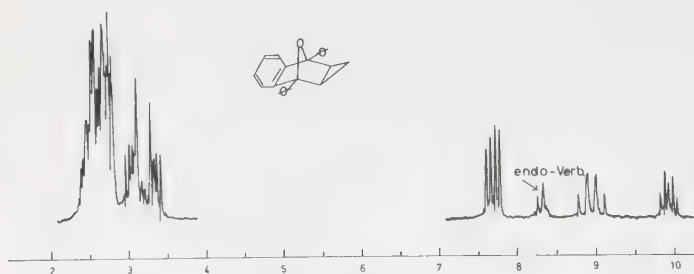
Für die Zuordnung von 67 und 68 zur endo- bzw. exo-Konfiguration konnten die NMR-Spektren herangezogen werden. Das NMR-Spektrum (CCl_4 / 60 MHz) mit einer Resonanz bei 9,96 τ konnte nur der



68

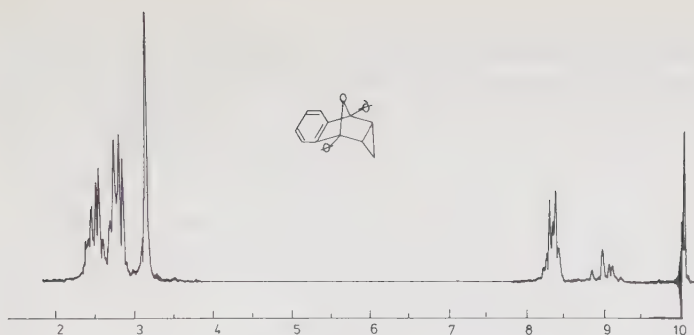
exo-Verbindung zugehörig sein, denn in dieser Verbindung ist das Proton a durch die Sauerstoffbrücke und den Dreiring so stark abgeschirmt, daß sein Signal bei so hohem Feld erscheint. Proton a und b ergeben ein AB-System ($J_{ab} = 6$ Hz). Dieses AB-System wird aber zusätzlich von den beiden c-Protonen aufgespalten, d.h. man erhält ein ABX_2 -ähnliches 4-Spinsystem, woraus für die H-Atome a und b zwei Dubletts von Triplets resultieren, die bei 9,96 bzw. 8,96 τ zentriert sind. Die c-Protonen haben die gleiche chemische Umgebung. Durch Kopplung mit den Protonen a und b resultiert ein Dublett von einem Dublett, dessen Schwer-

punkt bei $7,68 \tau$ liegt ($J_{ac} = 3,3 \text{ Hz}$, $J_{bc} = 6 \text{ Hz}$). Der Mittelpunkt der Resonanzen für das AA'BB'-System der vier aromatischen Protonen des ankondensierten Benzolringes liegt bei $3,2 \tau$. Das Multiplett für die restlichen 10 Phenylprotonen ist bei $2,63 \tau$ zentriert.



NMR - Spektrum von 68

Das NMR-Spektrum der endo-Verbindung von 67 ($\text{CCl}_4 / 60 \text{ MHz}$) weist von $2,3$ bis $3,2 \tau$ ein Multiplett für die 14 aromatischen Protonen auf. Für die drei am Dreiring cis-ständigen Protonen sieht man ebenfalls ein Multiplett von $8,17$ bis $8,46 \tau$, während das endo-ständige Proton wegen der stärkeren Abschirmung ein Multiplett von $8,8$ bis $9,25 \tau$ liefert.



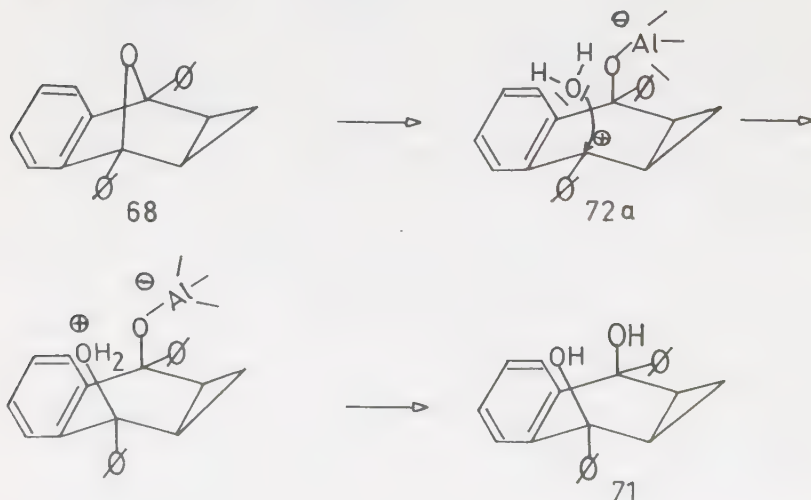
NMR - Spektrum von 67

Bei dem Versuch, durch Chromatographie des Rohprodukts der Umsetzung von 53 mit Cyclopropan die *exo*-Verbindung 68 in reiner Form, also frei von der *endo*-Verbindung 67, zu gewinnen, wurden interessante Feststellungen gemacht. Es wurde 1 g des Rohprodukts auf eine Säule mit 150 g neutralem Aluminiumoxid (Akt. II) gegeben und mit Cyclohexan 10 : 1 eluiert. Da die zu trennenden Substanzen im UV-Licht stark fluoreszierten, konnte der Fortgang der Chromatographie mit der UV-Analysenlampe leicht verfolgt werden. Nachdem die erste fluoreszierende Zone am unteren Säulenende angekommen war, wurden Fraktionen von je 70 ccm aufgefangen. Die Fraktionen 1 - 7 enthielten 680 mg der *endo*-Verbindung 67, aber keine *exo*-Verbindung (Kontrolle: NMR-spektroskopisch). Ab Fraktion 19 wurde mit Benzol und ab Fraktion 23 mit Essigester weitereluiert. Die Fraktion 23 enthielt 50 mg *o*-Dibenzoylbenzol (Zuordnung nach dem Schmelzpunkt von 145° Lit.: 146°⁶²⁾, dem IR-, NMR- und Massenspektrum), welches ein Oxydationsprodukt von 1,3-Diphenylisobenzofuran 53 darstellt^{59,60)}, und immer entsteht, wenn man beim Arbeiten mit 53 den Luftsauerstoff nicht ganz ausschließt.

Die Fraktionen 24-26 enthielten 150 mg der *cis*-Dihydroxyverbindung 71. Es wurden noch 10 Fraktionen aufgefangen, die ebenso wie die Fraktionen 8-22 keine Substanz enthielten und verworfen wurden. Auch eine Weiter-

62) A. Guyot u. J. Catel, Bull. Soc. chim. 35, 1138 (1906).

elution mit Aceton und Chloroform erbrachte keine weitere Verbindung. Da aber das Rohprodukt wie auf S. 52 beschrieben, außer der endo-Verbindung 67 noch die exo-Verbindung 68 und die trans-Dihydroxyverbindung 69 enthielt, und 68 und 69 bei der Chromatographie nicht mehr in Erscheinung traten, muß angenommen werden, daß 68 und 69 auf der Aluminiumoxid-Säule in 71 umgewandelt worden sind. Sicherlich wurde die Ätherbindung von 68 bei der Adsorption an Aluminiumoxid (Akt. II) zunächst geöffnet, und das intermediäre Betain 72a stabilisierte sich anschließend durch Wasseranlagerung aus dem Aluminiumoxid von der adsorbierten Seite her, so daß nach erfolgter Protonabspaltung und Desorption die cis-Dihydroxyverbindung 71 resultierte.

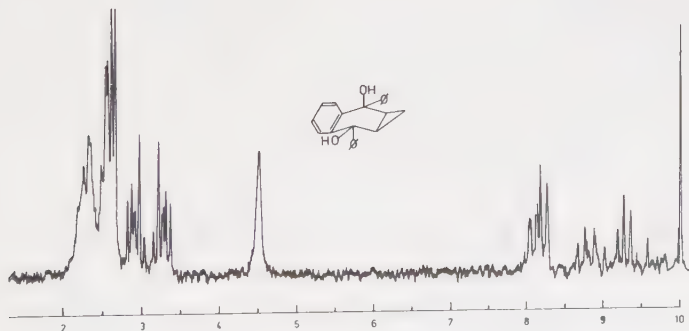


Die Isomerisierung der trans-Dihydroxyverbindung 69 zu 71 erfolgte vermutlich über 68 als Zwischenprodukt, das dann wie oben beschrieben weiterreagierte. Eine solche Epoxydierung in 1.4-Stellung an Aluminiumoxid ist in der Literatur am Cyclohexandiol-(1.4) beschrieben⁶³⁾. Daß die endo-

63) R. C. Olberg, H. Pines u. V. N. Ipatieff,
J. Amer. chem. Soc. 66, 1096 (1944).

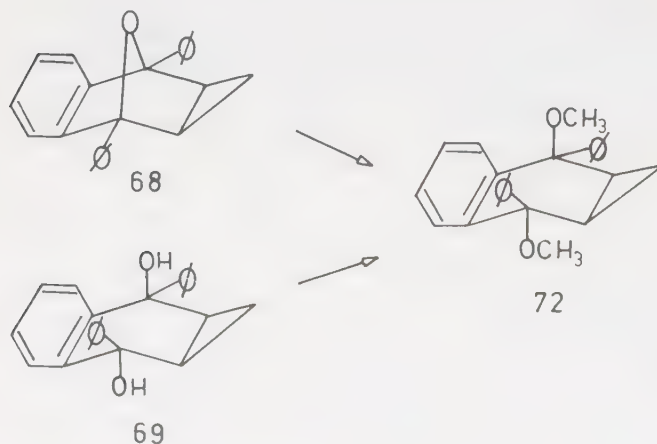
Verbindung 67 an Aluminiumoxid keine Umwandlung erfährt, konnte durch Chromatographie von reinem 67 an Aluminiumoxid (Akt. II) bewiesen werden. Es wurde 1 g von 67 eingesetzt und 1 g von 67 unverändert (Kontrolle : NMR-spektroskopisch) wieder zurückerhalten.

Die IR- und Massenspektren von 69 und 71 unterscheiden sich nicht, jedoch zeigt das NMR-Spektrum von 71 (CDCl_3 / DMSO bei 60 MHz) im Gegensatz zu 69 ein einziges Signal bei $4,52 \tau$ für zwei hydroxylische Protonen (durch H-D-Austausch bewiesen). Aufgrund dieses Befundes erfolgte auch die Zuordnung von 71 zur cis-Konfiguration, denn nur in der cis-Dihydroxyverbindung 71 sind die beiden Hydroxylgruppen chemisch gleichwertig und erscheinen demzufolge im NMR-Spektrum als einziges Signal. Die 10 Protonen der zueinander cis-ständigen Phenylgruppen von 71 ergeben ein Multiplett von $2,0$ bis $2,74 \tau$. Das AA'BB'-System der vier H-Atome des ankondensierten Benzolringes ist bei $3,04 \tau$ zentriert. Die Resonanzen der vier Dreiringprotonen erscheinen als Multiplett von $7,92$ bis $9,83 \tau$.



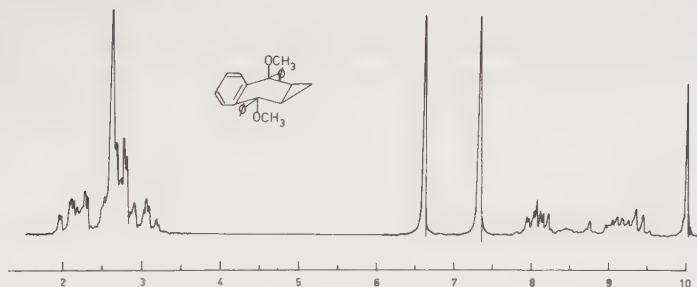
NMR - Spektrum von 71

Fängt man bei der Umsetzung von 53 mit Cyclopropan das Cyclopropan nicht erst in einer Kühlfalle auf, sondern leitet es nach dem Waschen mit verd. H_2SO_4 direkt in die Lösung von 53 in Chloroform ein, so gelangt mehr verd. H_2SO_4 als Aerosol in die Reaktionsmischung und man erhält demzufolge auch mehr trans-Dihydroxyverbindung 69 neben wenig 68 und sehr viel 67. Chromatographiert man das Rohprodukt dieser Umsetzung an Aluminiumoxid (Akt. II), so isoliert man wiederum nur die endo-Verbindung 67 und die cis-Dihydroxyverbindung 71. Wird das Rohprodukt mit Methanol aufgeköcht, so erhält man aus 68 und 69 unter der katalytischen Mitwirkung der Protonen aus der verd. H_2SO_4 die trans-Dimethoxyverbindung 72, die ungelöst bleibt, während 67 in Lösung geht.



Die Struktur 72 ist durch das IR-Spektrum (C-O-C-Valenzschwingung bei 1073 cm^{-1} , das Massenspektrum (Molpeak 356, M-OCH₃ 325) und das NMR-Spektrum (CDCl₃ / 60 MHz) bewiesen. Die 14 aromatischen Protonen erscheinen als Multipllett von 1,96 bis 3,34 τ . Die beiden zueinander transständigen Methoxygruppen haben eine verschiedene chemische Umgebung und ergeben deshalb zwei getrennte Signale bei 6,62 und 7,33 τ .

Die Resonanzen der vier Dreiringprotonen erscheinen als Multiplett von 7,74 bis 9,54 τ .

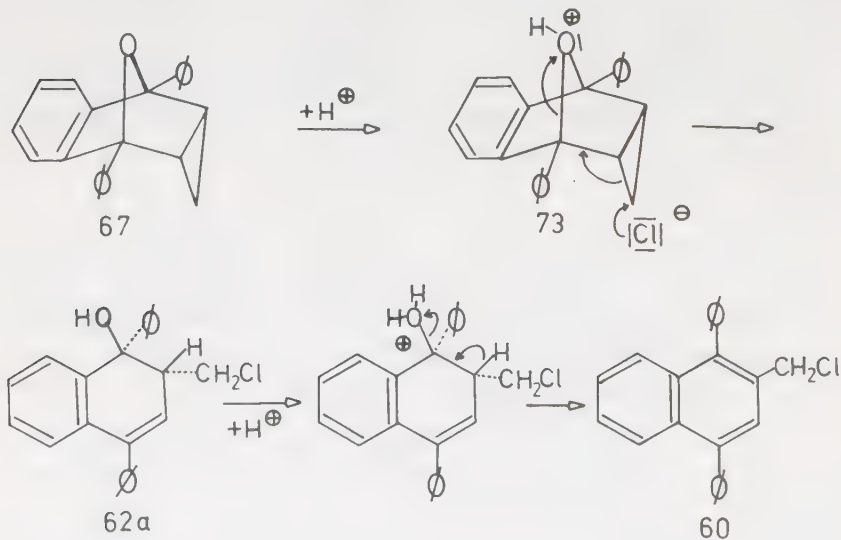


NMR - Spektrum von 72

Nachdem nun zwei Paare von stereoisomeren Verbindungen, nämlich die endo- und exo-Produkte 67 und 68 und die Dihydroxyverbindungen 69 und 71, zur Verfügung standen, war es interessant zu untersuchen, wie sich diese Verbindungen bei der Einwirkung von Säure verhalten.

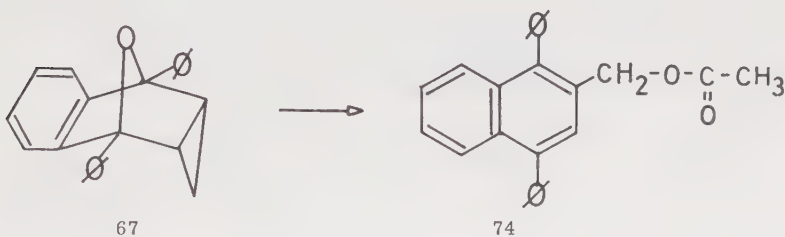
Die Umsetzung von 67 mit Eisessig / konz. Salzsäure ergab wiederum 60, das schon bei der Einwirkung von Eisessig / konz. Salzsäure auf 57 (s. Seite 48) erhalten wurde und dessen Struktur durch zweifache, unabhängige Synthese bewiesen ist. Primärschritt dieser Reaktion ist hier wie bei 57 wiederum die Anlagerung eines Protons an die Ätherbrücke von 67 zu dem Oxonium-Ion 73. Würde die Öffnung der Ätherbrücke nach einem ionischen Mechanismus verlaufen, so würde ein Carbonium-Ion entstehen,

das zur Homoallylumlagerung ⁶⁴⁻⁶⁹⁾ befähigt ist, und man müßte demzufolge neben 60 auch noch die Bildung anderer Umlagerungsprodukte beobachten. Da dies nicht der Fall ist, muß angenommen werden, daß die Ätherbindung in einer "concerted reaction" ⁵⁵⁾, möglicherweise unter Teilnahme eines Chlor-Ions, durch den rückwärtigen Angriff der trans-ständigen Bindung des Dreirings unter Bildung von 62a geöffnet wird. 62a stabilisiert sich dann durch nochmalige Protonierung mit nachfolgender Aromatisierung zu 60.



-
- 64) M. Julia, S. Julia, T. S. Yu u. C. Neuville, Bull. Soc. chim. France 1960, 1381.
- 65) J. Tadanier u. W. Cole, Tetrahedron Letters 1964, 1345.
- 66) H. Carpio, A. Cruz Bazan, M. G. Teran Medina u. J. A. Edwards, J. org. Chemistry 30, 4154 (1965).
- 67) H. Laurent, H. Müller u. R. Wiechert, Chem. Ber. 99, 3836 (1966).
- 68) W. G. Dauben u. A. C. Ashcraft, J. Amer. chem. Soc. 85, 3673 (1963).
- 69) P. v. R. Schleyer u. G. W. Van Dinc, J. Amer. chem. Soc. 88, 2321 (1966).

Bei dem Versuch, 67 einer reduzierenden Ätherspaltung ^{70,71)} mit Zink und Eisessig zu unterwerfen, wurde 2-Acetoxymethyl-1.4-diphenylnaphthalin (74) erhalten. Dieses Produkt wurde auch bei der Einwirkung von Eisessig allein auf 67 gefunden. 67 kann also keiner reduzierenden Ätherspaltung unterworfen werden, da Eisessig allein schon eine Spaltung bewirkt. Der Mechanismus dieser Reaktion dürfte derselbe sein wie bei der Umsetzung von 67 mit Eisessig / konz. Salzsäure, nur daß hier an die Stelle des Chlor-Ions ein Acetatrest tritt.

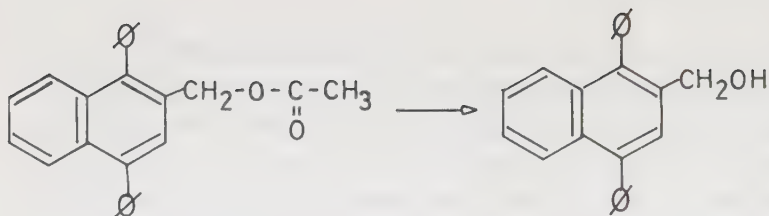


Die Zuordnung zur Struktur 74 erfolgte zunächst aufgrund des NMR- und IR-Spektrums und der C,H-Analyse. Das NMR-Spektrum (CCl_4 / 60 MHz) zeigt von 2,0 bis 3,25 τ ein Multiplett für 15 aromatische Protonen. Bei 5,12 bzw. 8,1 τ erscheinen die Singulets für die CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppe. Das IR-Spektrum weist bei 1735 cm^{-1} eine Carbonylbande auf.

Bei der alkalischen Verseifung von 74 wurde der entsprechende Alkohol 64 erhalten.

70) G. Wittig, W. Stilz u. E. Knauss, Angew. Chem. 70, 166 (1958).

71) G. Wittig, E. Knauss u. K. Niethammer, Liebigs Ann. Chem. 630, 10 (1960).



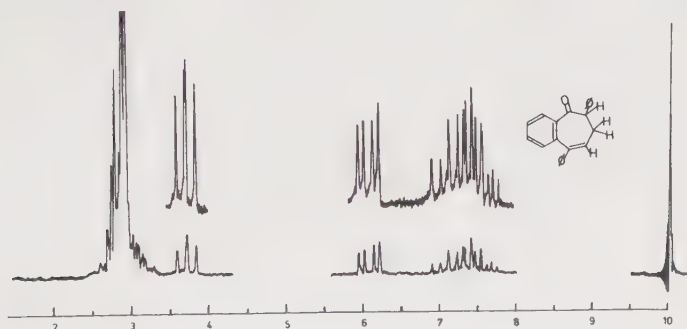
74

64

64 wurde schon früher durch Reduktion von 63 mit Lithiumalanat dargestellt und ist auf S. 49 beschrieben. Die IR-Spektren des nun auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Alkohols 64 erwiesen sich als identisch. Damit war die Struktur von 74 auch chemisch bewiesen.

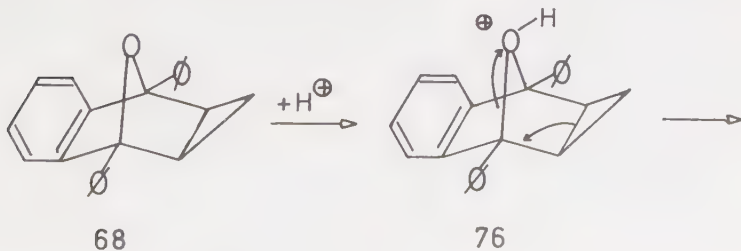
Ein ganz anderes Ergebnis wurde bei der Einwirkung von Eisessig / konz. Salzsäure auf das Mischkristallisat aus 86 % 68 und 14 % 67 erhalten. Das IR-Spektrum zeigt eine intensive Bande für eine Carbonylfunktion bei 1672 cm^{-1} . Die C,H-Analyse und das Massenspektrum (Molpeak 310) ergaben die Summenformel $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$. Das NMR-Spektrum (CS_2 / 60 MHz) liefert ein Multiplett von 2,4 bis 3,35 τ für 14 aromatische Protonen. Bei 3,71 τ ist als Dublett von einem Dublett ein quasi-Triplett (mittleres Signal leicht aufgespalten) für ein olefinisches Proton zentriert. Dieses H-Atom ist also zwei Protonen benachbart, die sich chemisch nur wenig unterscheiden und selbst ein AB-System geben dürften, das von dem olefinischen H-Atom in insgesamt acht Linien aufgespalten werden sollte. Man sieht aber im Spektrum von 6,88 bis 7,29 τ ein Multiplett aus 15 Signalen für zwei Protonen und ein weiteres Dublett von einem Dublett aus vier Linien für ein Proton (Mittelpunkt der Resonanzen bei 6,08 τ). Dies beweist, daß die beiden Protonen, die das AB-System liefern, außer dem olefinischen noch einem weiteren nicht olefinischen H-Atom benachbart sind. Für das AB-System sollte man eigentlich eine Aufspaltung in mindestens 16 Linien beobachten; daß nur 15 Signale zu erkennen sind, rührt daher, daß zwei Linien zu einer intensiveren zusammenfallen. Aus dem NMR-Spektrum ist

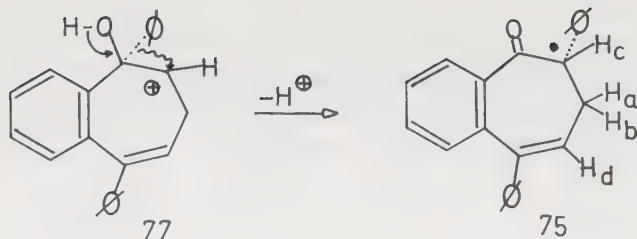
also das Strukturbauelement $\text{>C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}<$ abzulesen, das Teil eines Ringes sein muß, denn nur hier sind die beiden Protonen der CH_2 -Gruppe chemisch etwas verschieden. Alle diese angeführten Kriterien stimmen mit der Struktur des Siebenringketons **75** überein.



NMR - Spektrum von **75**

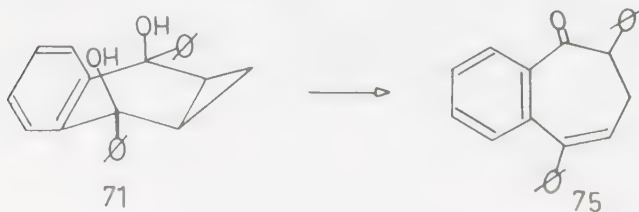
Die Bildung von **75** aus **68** wird folgendermaßen erklärt. Bei der Protonierung von **68** entsteht das Oxonium-Ion **76**. Hier ist der Dreiring im Gegensatz zu dem Oxonium-Ion **73** cis-ständig zur Ätherbindung (austretende Gruppe), so daß die Reaktion nicht wie bei **67** ablaufen kann und als Ausweichreaktion eine Ringerweiterung erfolgt. Das auf diese Weise entstandene Carbonium-Ion **77** stabilisiert sich in einer Pinakol-Umlagerung unter Phenylwanderung und Protonabspaltung zu **75**.





Das NMR-Spektrum von 75 sollte eigentlich für die Resonanz der CH_2 -Gruppe bei höheren Temperaturen nur noch vier Signale zeigen. Bei höheren Temperaturen sollten nämlich durch das schnellere Durchschwingen der CH_2 -Gruppe die beiden Protonen a und b im Mittel die gleiche chemische Umgebung aufweisen und deshalb kein AB-System mehr geben. Daraus sollte also durch die alleinige Kopplung mit H_c und H_d für die beiden Protonen a und b ein aus vier Linien bestehendes Signal resultieren. Dies ist aber nicht der Fall, denn durch die Asymmetrie an dem mit * gekennzeichneten C-Atom bedingt, haben H_a und H_b eine bleibende magnetische Inäquivalenz, die auch bei höheren Temperaturen nicht verschwindet.

Da es nach den bisherigen Erfahrungen, die bei der Umsetzung von 67 mit Eisessig / konz. Salzsäure gemacht wurden, offensichtlich auf die Stellung der Ätherbrücke und des Dreirings zueinander ankommt - anti-Stellung dieser beiden Strukturbauelemente zueinander gibt das Naphthalinderivat 60 und syn-Stellung das Siebenringketon 75 - war anzunehmen, daß auch die cis-Dihydroxyverbindung 71, in der die beiden OH-Gruppen syn-ständig zum Dreiring sind, bei der Einwirkung von Eisessig / konz. Salzsäure ebenfalls das Ringerweiterungsprodukt 75 liefert. Dies konnte durch den Versuch auch tatsächlich bestätigt werden.



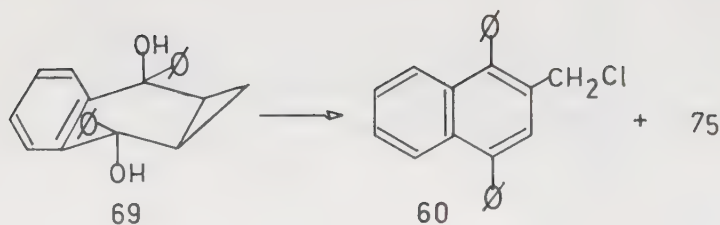
Durch kurzes Erhitzen von cis-1.4-Dihydroxy-1.4-diphenyl-cycloheptan (78a) mit wasserfreier Ameisensäure konnten Rigoudy und Courtot ⁷²⁾ den Brückenäther 79a erhalten.



In Analogie dazu sollte auch die cis-Dihydroxyverbindung 71 unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu 68 dehydratisiert werden. Der Versuch lieferte aber nicht 68, sondern wiederum 75. Es genügt also schon die geringe Säurekonzentration der wasserfreien Ameisensäure, um 71 in 75 umzuwandeln oder 68, wenn es intermediär entstanden sein sollte, wieder zu öffnen und in 75 umzulagern.

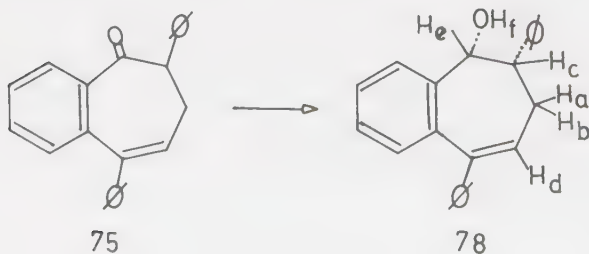
In der trans-Dihydroxyverbindung 69 steht die eine Hydroxylgruppe in syn- und die andere in anti-Stellung zum Dreiring. Ruft man sich die Kriterien für die Ergebnisse der Umsetzungen von 67, 68 und 71 mit Eisessig / konz. Salzsäure ins Gedächtnis zurück, so müßte die Verbindung 69, in der beide Kriterien zutreffen, bei der Einwirkung von Eisessig / konz. Salzsäure sowohl 60 als auch 75 ergeben. Diese Überlegungen konnten durch den Versuch bestätigt werden.

72) J. Rigoudy u. P. Courtot, Tetrahedron Letters 1961, 95.



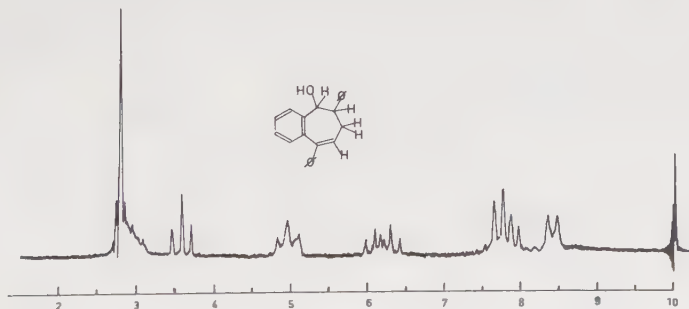
Es wurde 60 als Hauptprodukt und 75 als Nebenprodukt erhalten.

Die Reduktion von 75 mit Lithiumalanat und die anschließende Behandlung des dabei entstandenen Alkohols 78 mit Säure sollte 6,9-Diphenyl-7H-benzocyclohepten (79) ergeben, was die Struktur von 75 und damit die Phenylwanderung bei der Umsetzung von 68 oder 71 mit Eisessig / konz. Salzsäure untermauert hätte. Die Reduktion von 75 mit Lithiumalanat ergab 78 in 54,5 -proz. Ausbeute. Seine Struktur ist durch das NMR-Spektrum und das Massenspektrum (Molpeak 312, $M-H_2O$ 294) gesichert.



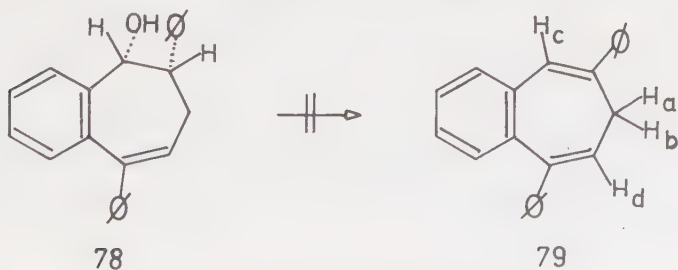
Das NMR-Spektrum von 78 (CCl_4 / 60 MHz) zeigt von 2,65 bis 3,2 τ ein schmales Multipllett für die 14 aromatischen Protonen. Bei 3,57 τ ist als Dublett von Dubletts das quasi-Triplett des olefinischen Protons H_d zentriert. Bei 4,98 τ ist ebenfalls als Dublett von Dubletts ein breites quasi-Triplett für das Proton e , welches am gleichen C-Atom wie die OH-Gruppe sitzt, zu erkennen. Das Proton c gibt durch Kopplung mit den H-Atomen a, b und e zwei überlagerte Triplets ($J_{ce} = 7,5$ Hz) von

5,92 bis 6,45 τ . Die beiden Protonen a und b erscheinen als Multi-
plett von 7,5 bis 8,1 τ . Schließlich ergibt das hydroxylische Proton f
durch Kopplung mit H_e ein Dublett mit $J_{ef} = 7,5$ Hz, das bei 8,4 τ zen-
triert ist.



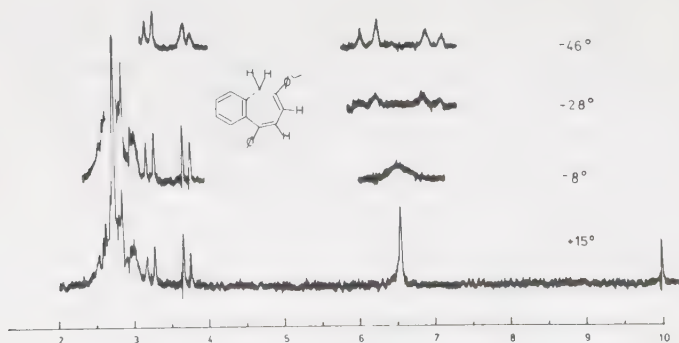
NMR - Spektrum von 78

Die Behandlung von 78 mit H_2SO_4 ergab zwar nach der C, H-Ana-
lyse einen Kohlenwasserstoff, wobei es sich aber nicht um die Verbindung 79
handelte, wie aus dem NMR-Spektrum hervorgeht.



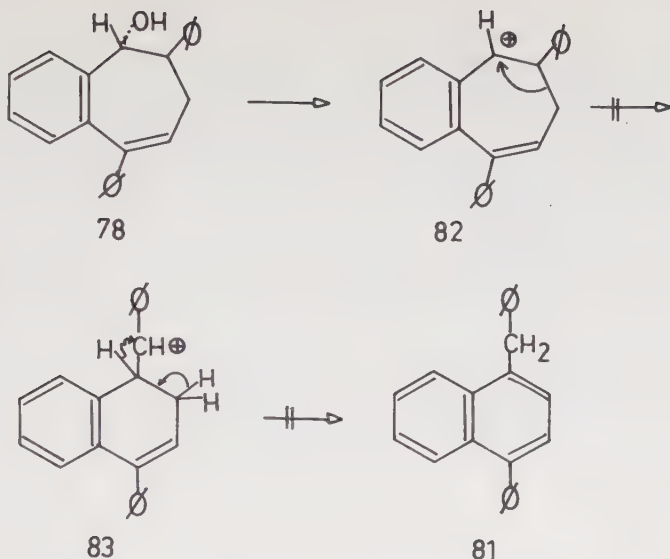
79 müßte im NMR-Spektrum neben den Resonanzen für die aromatischen
Protonen ein Signal für das olefinische Proton c und als Dublett von
Dubletts ein quasi-Triplett für das ebenfalls olefinische Proton d zeigen.

Im aliphatischen Bereich sollte ein breites Signal für die beiden Protonen a und b erscheinen. Der bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf 78 erhaltene Kohlenwasserstoff weist aber im NMR-Spektrum (CCl_4 / 60 MHz) neben dem Multiplett von 2,3 bis 3,07 τ für die 14 aromatischen Protonen im olefinischen Bereich bei 3,55 τ zentriert ein AB-System ($J_{AB} = 6 \text{ Hz}$) für zwei Protonen und im aliphatischen Bereich ein scharfes Singulett bei 6,51 τ für weitere zwei Protonen auf. Dies stimmt alles mit der Struktur 80 überein.



NMR - Spektrum von 80 bei versch. Temp.

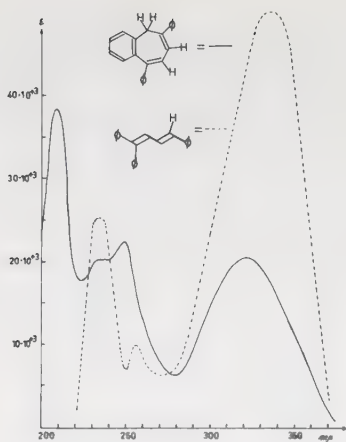
Das NMR - Spektrum von 80 wäre auch mit der Struktur des Naphthalinderivates 81, das aus dem Carbonium-Ion 82 durch Ringverengung über 83 mit anschließender Hydridwanderung und Aromatisierung entstanden sein könnte, zu vereinbaren.



Diese Struktur ist aber auszuschließen, da das NMR-Spektrum für die CH_2 -Gruppe im aliphatischen Bereich bei -8° eine Verbreiterung, bei -28° eine schwache und schließlich bei -46° die deutliche Ausprägung eines AB-Systems ($J_{\text{AB}} = 13,5 \text{ Hz}$) zeigt, was nur damit zu erklären ist, daß die CH_2 -Gruppe einem Ringsystem zugehörig ist.

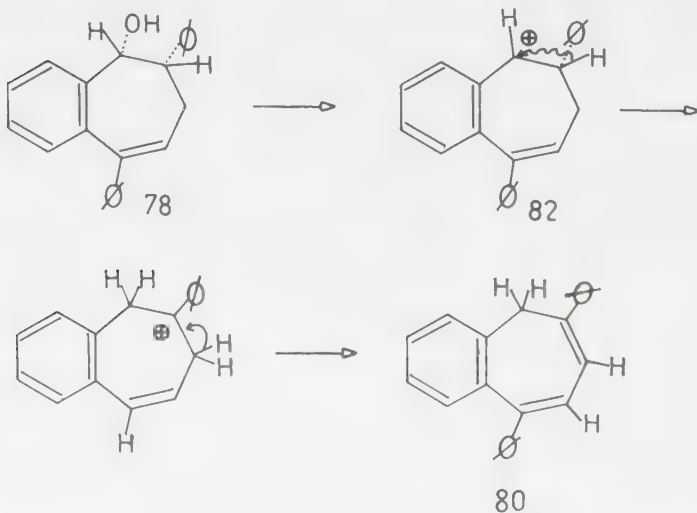
Außerdem hat das UV-Spektrum von 80 keine Ähnlichkeit mit den UV-Spektren 1.4-substituierter Naphthaline, sondern es stimmt viel eher mit dem UV-Spektrum des 1.1.4-Triphenyl-butadiens überein⁷³⁾, denn 80 kann ja, wenn man die CH_2 -Gruppe aus dem Ringsystem herausschneidet, ebenfalls als 1.1.4-Triphenyl-butadien aufgefaßt werden.

73) H. M. Walborsky u. J. F. Pendleton, J. Amer. chem. Soc. 82, 1405 (1960).

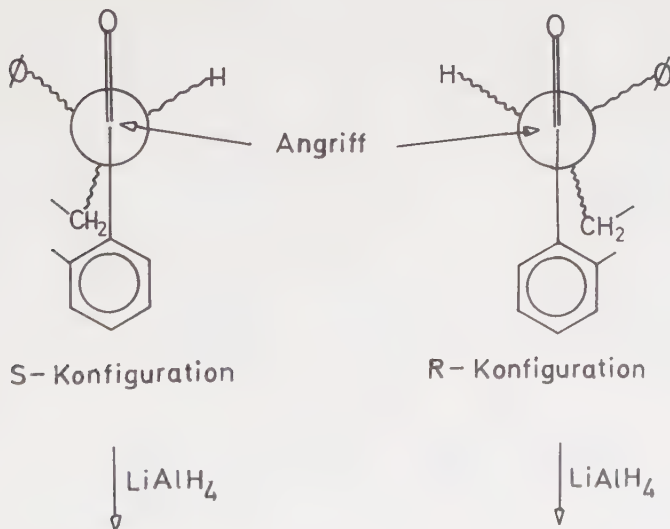


UV-Spektren von 80 und 1.1.4-Triphenyl-butadien

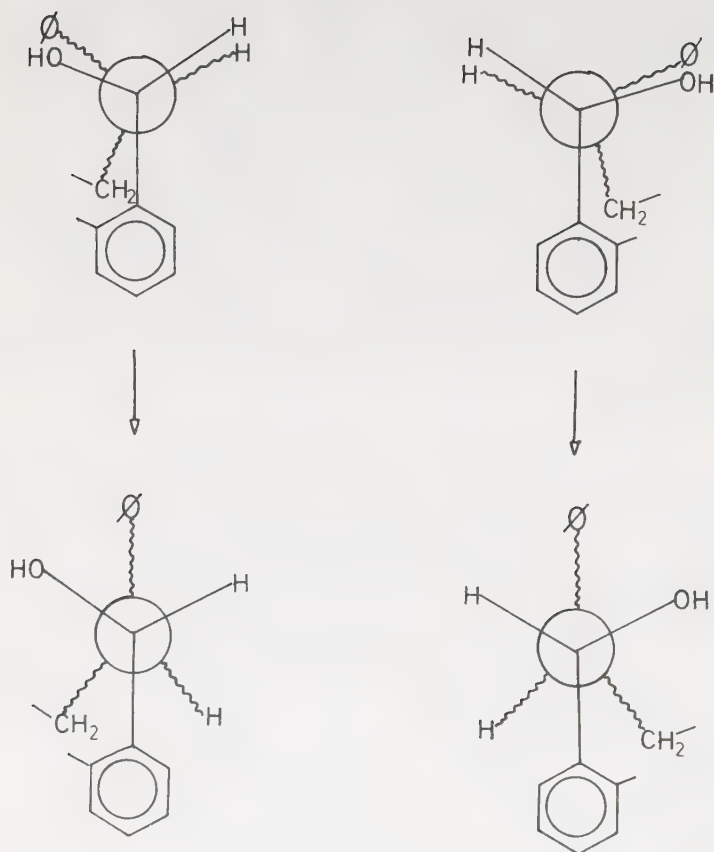
Bei der Bildung von 80 aus 78 hat sich also das intermediäre Carbonium-Ion 82 durch eine Hydridwanderung mit anschließender Protonabspaltung in einer Retro-Pinakol-Umlagerung zu 80 stabilisiert.



Dies war überraschend, zumal am gleichen C-Atom neben der Hydridgruppe auch noch eine Phenylgruppe sitzt, die ja bevorzugt zur Wanderung neigen sollte. Wenn man aber ein Dreidingsmodell von 75 aufbaut oder die Newman-Projektionen der beiden in Betracht kommenden C-Atome aufzeichnet, wird man leicht erkennen, daß bei der Lithiumalanat-Reduktion von 75 bevorzugt immer der Alkohol entsteht, in dem die OH-Gruppe und das dazu α -ständige H-Atom trans-ständig zueinander sind. Dies resultiert daraus, daß die Carbonylgruppe von 75, das bereits ein Chiralitätszentrum besitzt, bevorzugt von der sterisch ungehinderten Seite durch das AlH_4^- -Ion angegriffen wird (Cram'sche Regel ⁷⁴). Dabei ist es gleichgültig, ob das der Carbonylgruppe benachbarte, optisch aktive C-Atom R- oder S-Konfiguration besitzt.



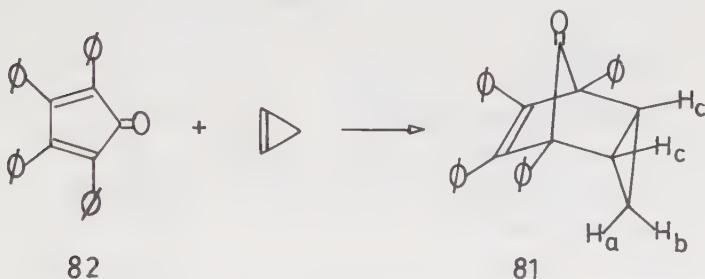
74) D. J. Cram u. F. A. Abd Elhafez, J. Amer. chem. Soc. 74, 5828 (1952).



Da in einem Ringsystem immer der zur austretenden OH-Gruppe trans-
ständige Substituent wandert, ist es verständlich, daß das Hydrid bevor-
zugt vor dem Phenylrest wandert.

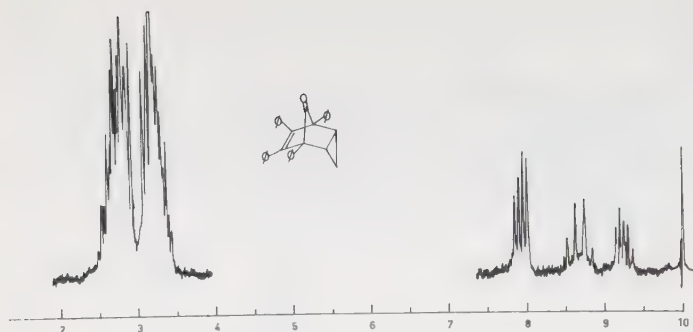
1.5.6.7-Tetraphenyl - 8-oxo-tricyclo [3.2.1.0^{2.4}] octen-(6) (81)

Da ein Carbenzentrum auf der Brücke eines polycyclischen Systems sicherlich interessante Reaktionen gezeigt hätte, wurde 81 nach Battiste und Barton ⁷⁵⁾ durch Einleiten von überschüssigem Cyclopropen in eine Lösung von Tetracyclon (82) in Chloroform dargestellt.



Die alkalisch thermische Spaltung des Tosylhydrazons von 81 sollte das gewünschte Carben ergeben. Die Autoren schreiben 81 nach dem NMR-Spektrum die Konfiguration zu, in der der Dreiring endständig ist. Das NMR-Spektrum von 81 (CS₂ / 60 MHz) weist von 2,3 - 3,55 τ ein nahezu symmetrisches Multiplett für die 20 aromatischen Protonen auf. Bei 7,93 τ ist als Dublett von Dubletts das Signal der beiden magnetisch identischen c-Protonen zu sehen. Die beiden Protonen a und b ergeben ein AB-System. Dieses wird durch die beiden c-Protonen zusätzlich aufgespalten, d.h. man erhält ein ABX₂-ähnliches 4-Spinsystem, woraus für die H-Atome a und b zwei Dubletts von Tripletts resultieren, die bei 9,25 bzw. 8,68 τ zentriert sind.

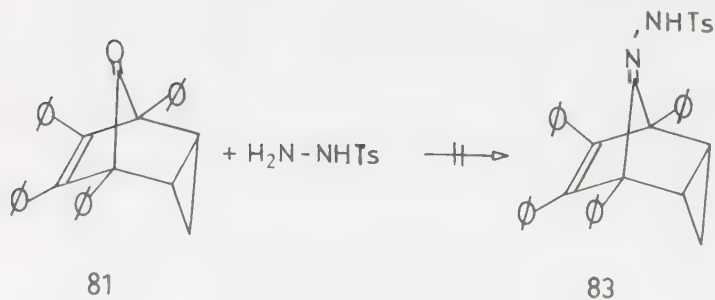
75) M. A. Battiste u. T. J. Barton, Tetrahedron Letters 1968, 2952.



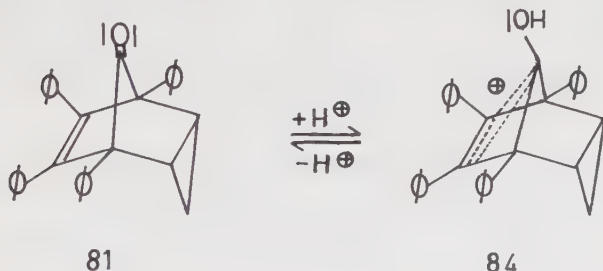
NMR - Spektrum von 81

Das IR-Spektrum von 81 zeigt bei 1776 cm^{-1} die für Brückenringketone charakteristische Carbonylabsorption.

Alle Versuche, das Tosylhydrazon 83 unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen zu erhalten hatten jedoch keinen Erfolg.



Behandelt man 81 mit konz. H_2SO_4 , so ist eine intensive Halochromie nach blutrot zu beobachten. Verdünnt man die filtrierte Lösung mit Wasser, so kann man 81 wieder unverändert isolieren. Die intensive Farbe rührt sicherlich von dem nichtklassischen Carbonium-Ion 84, das bei der Protonierung von 81 und anschließenden Delokalisierung oder Verschmierung der positiven Ladung entsteht.



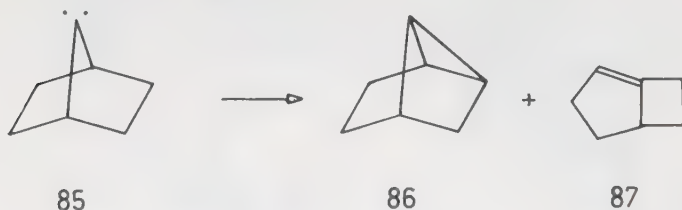
Da also 81 vermutlich wegen der in 6,7-Stellung vorhandenen Doppelbindung kein Tosylhydrazon bildete, sollte versucht werden, 81 zu hydrieren, um am gesättigten System eine Tosylhydrazonbildung zu erzielen. Zwei Versuche, sowohl mit der doppelten als auch mit der fünffachen der theoretisch notwendigen Menge an Diimid^{76,77)} eine Hydrierung zu erreichen, hatten jedoch keinen Erfolg. Ebenso wurde bei einem Versuch, 81 mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium auf Tierkohle in Dioxanlösung zu hydrieren wieder das Ausgangsmaterial isoliert. Die schlechte Hydrierbarkeit von 81 wird auf die sterische Hinderung durch die beiden Phenylgruppen in 6,7-Stellung zurückgeführt.

Norbornan-7-yliden (85), das sich unter Bildung von Tricyclo- $[3.2.0.0^{2,7}]$ heptan (86) und Bicyclo $[3.2.0]$ hept-1-en (87) stabili-

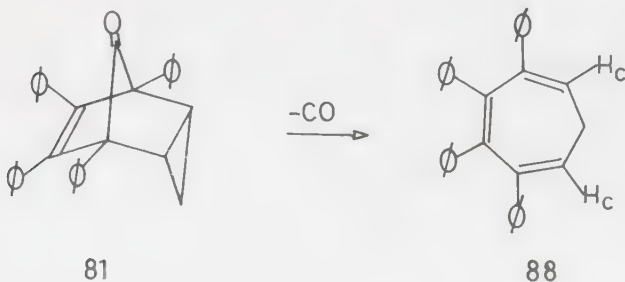
76) S. Hünig et al., Angew. Chem. 77, 368 (1965).

77) J.W. Hamersma u. E.I. Snyder, J.org. Chemistry 30, 3985 (1965).

siert, wurde kürzlich von Moss und Whittle ⁷⁸⁾ durch Pyrolyse des Lithiumsalzes des entsprechenden p-Toluolsulfinhydrazons hergestellt.



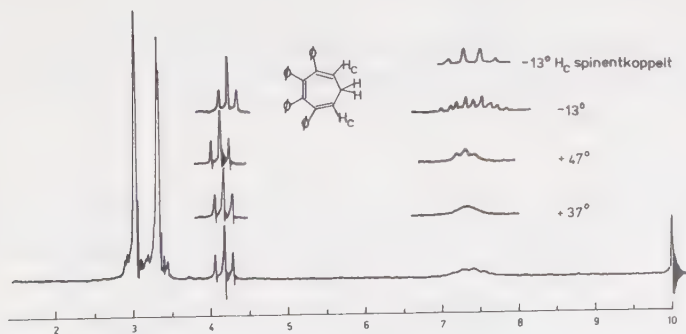
Bei einem Versuch, in dem die benzolische Lösung von 81 mit Tosylhydrazid unter Zusatz von etwas Eisessig drei Stunden unter Rückfluß gehalten wurde, um eine Tosylhydrazonbildung zu erreichen, wurde unter Decarbonylierung in quantitativer Ausbeute 2.3.4.5-Tetraphenyl-1.3.5-cycloheptatrien (88) erhalten.



Battiste und Barton berichten zwar, daß 81 bei 135 bis 140° im Vakuum zu 88 decarbonyliert wird, aber bisher war es nicht bekannt, daß 81 schon in benzolischer Lösung unter Rückfluß CO abspaltet, bzw. beim Stehen am Tageslicht in Lösung in 88 zerfällt (s. Seite 80).

78) R. Moss u. J. Whittle, Chem. Commun. 1969, 341.

Das NMR-Spektrum von 88 (CS_2 / 60 MHz) zeigt von 2,7 bis 3,55 τ ein Multiplett für die 20 aromatischen Protonen. Bei 4,17 τ ist als Dublett von Dubletts das quasi-Triplett der beiden magnetisch identischen c-Protonen und bei 7,35 τ eine breite Quartett-Struktur für die beiden CH_2 -Protonen zentriert. Bei 37° erhält man für die beiden CH_2 -Protonen nur noch ein breites Signal, das bei 47° in ein Triplett aufspaltet. Die Triplettaufspaltung rührt daher, daß die beiden CH_2 -Protonen durch das schnellere Durchschwingen bei höherer Temperatur chemisch identisch werden, woraus durch Kopplung mit den chemisch ebenfalls identischen c-Protonen die genannte Aufspaltung resultiert wie sie von A_2X_2 -Systemen bekannt ist. Bei einer Temperatur von -13° haben die beiden CH_2 -Protonen durch das Einfrieren des Umklappvorganges wieder eine verschiedene chemische Umgebung und ergeben miteinander ein AB-System, das von den beiden c-Protonen zusätzlich aufgespalten wird. Entkoppelt man den Spin der beiden c-Protonen, so ist das AB-System ($J_{\text{AB}} = 12 \text{ Hz}$) der beiden CH_2 -Protonen bei -13° deutlich zu erkennen.

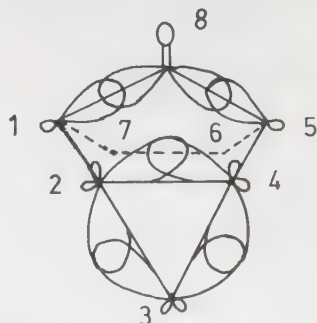


NMR - Spektrum von 88 bei verschiedenen Temperaturen
und H_c - Spinentkoppelt

Die freie Enthalpie der Aktivierung des Umklappvorganges der CH_2 -Gruppe errechnet sich aus NMR-spektroskopischen Daten zu 15,4 Kcal/Mol.

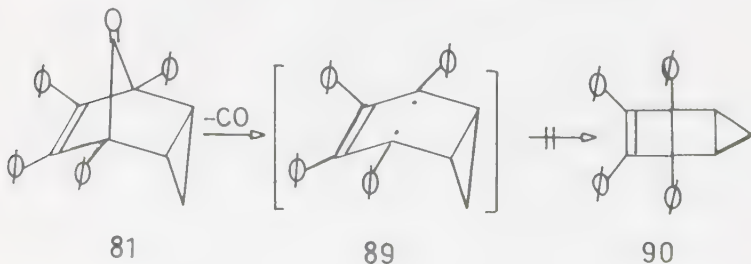
Die große Tendenz zur CO-Abspaltung erklären Tanida und Mitarb. 79), die solche Systeme wie 81 untersucht haben, folgendermaßen. Das

Orbitaldiagramm solcher endo-Ketone zeigt, daß die Orbitale der Cyclopropylbananen-Bindungen zwischen C_2 und C_4 für die Bildung von π -Bindungen mit den sich bei der Decarboxylierung bildenden π -Orbitalen an C_1 und C_5 ideal angeordnet sind. Eine Beteiligung des



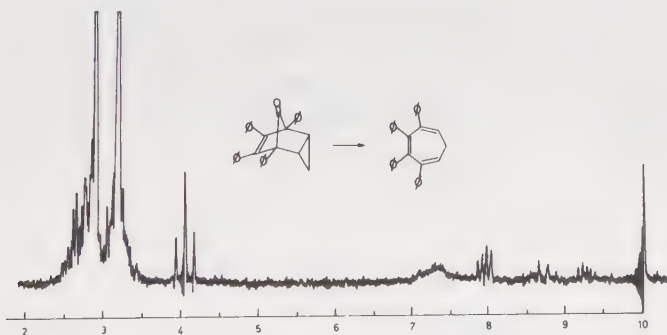
Cyclopropanringes bei der Decarboxylierung von 81 kann somit postuliert werden. In einem "concerted process", der die gleichzeitige Eliminierung von CO und die Aufspaltung der Cyclopropanbindung zwischen C_2 und C_4 beinhaltet, entsteht das entsprechende Tropylen direkt in der stabilen Boot-Form.

In der Erwartung, durch photolytische CO-Abspaltung aus 81 über ein intermediäres Biradikal 89 Verbindung 90 zu erhalten, wurde 81 in Methylchlorid mit einer UV-Niederdrucklampe bestrahlt.



79) H. Tanida, T. Tsuji u. T. Irie, J. Amer. chem. Soc. 89, 1953 (1967).

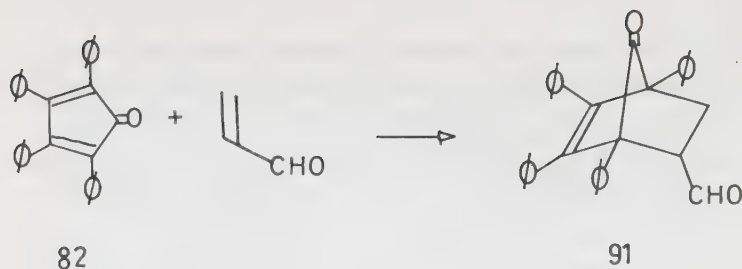
Die Auftrennung der bestrahlten Lösung mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie ergab aber in der Hauptsache die Bildung von 88 und dreier weiterer Produkte, deren Konstitution nicht aufgeklärt wurde, da sie in zu geringer Menge isoliert wurden. Bei diesen beiden Produkten handelt es sich um Photoprodukte von 88, was durch die Belichtung von 88 in Methylenchlorid allein anhand des Dünnschichtchromatogramms festgestellt werden konnte. Auch beim Stehenlassen einer Lösung von 81 in Schwefelkohlenstoff in einem Quarzröhrchen am Tageslicht trat eine langsame CO-Eliminierung ein wie folgendes NMR-Spektrum beweist.



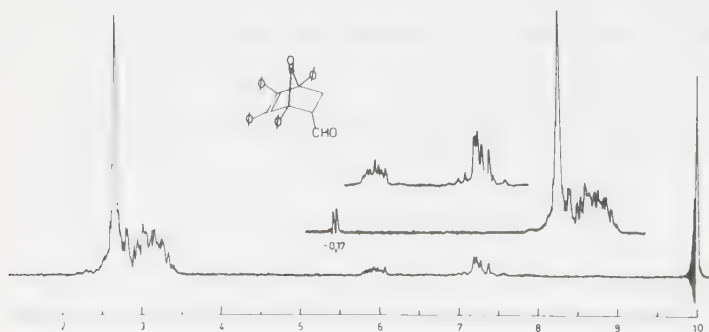
NMR-Spektrum von 81 nach achttägigem Stehenlassen am Tageslicht

Die Bamford-Stevens-Reaktion des endo-5-Formyl-7-oxo-1.2.3.4-tetra-phenyl-bicyclo [2.2.1] hepten-(2)-tosylhydrazons (92)

Die Umsetzung von überschüssigem Acrolein mit einer Lösung von Tetracyclon (82) in Chloroform ergab in 95-proz. Ausbeute 91, dessen Struktur durch das NMR-, IR-Spektrum und das Massenspektrum (Mol-peak : 440, M-CO 412) bewiesen ist.



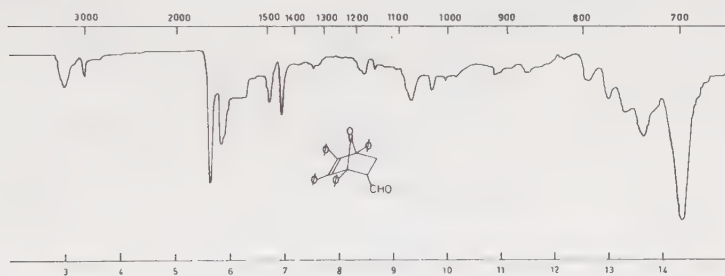
Das NMR-Spektrum von 91 (CDCl₃ / 60 MHz) zeigt bei $-0,17 \tau$ ein Dublett für das Aldehydproton ($J = 3 \text{ Hz}$) und von $2,2$ bis $3,45 \tau$ ein Multiplett für die 20 aromatischen Protonen. Von $5,75$ bis $6,1 \tau$ ist ein Multiplett zu erkennen, die dem Proton, das der Aldehydgruppe benachbart ist, zugeordnet wird. Die restlichen beiden Protonen ergeben miteinander ein AB-System, das von dem der Aldehydgruppe benachbartem Proton zusätzlich aufgespalten wird und demzufolge als Multiplett von $6,95$ bis $7,65 \tau$ erscheint.



NMR - Spektrum von 91

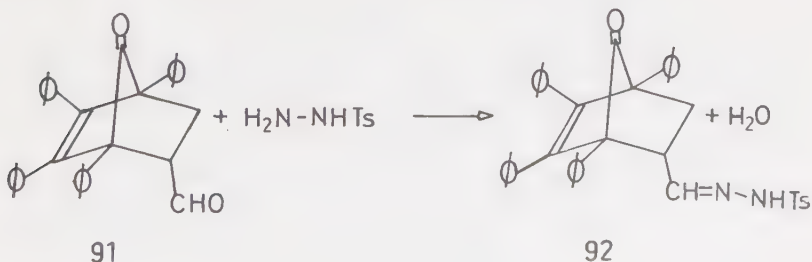
Ob die Aldehydgruppe in 91 endo- oder exoständig ist, konnte anhand des Vergleiches der NMR-Spektren von 91 und dem Rohprodukt der Umsetzung von Tetracyclon mit Acrolein nicht entschieden werden, da im NMR-

Spektrum des Rohproduktes kein weiteres Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 3 Hz für ein weiteres Aldehydproton zu erkennen ist. Dies läßt den Schluß zu, daß bei der Umsetzung von Tetracyclon mit Acrolein nur eines der beiden möglichen Isomeren gebildet wurde. Es wird aber angenommen, daß, wie es bei Diels-Alder-Reaktionen häufig der Fall ist, das endo-Isomere entstanden ist. Das IR-Spektrum von 91 weist erwartungsgemäß zwei Banden im Bereich der Carbonylabsorption auf. Bei 1779 cm^{-1} ist die Absorption für die Brückencarbonylgruppe und bei 1718 cm^{-1} diejenige für die Aldehydgruppe zu sehen.

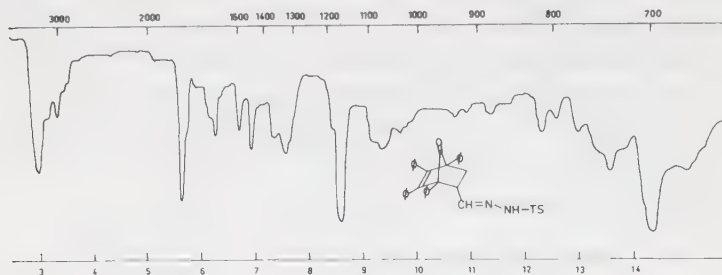


IR - Spektrum von 91

Da die Brückencarbonylgruppe von 81 mit Tosylhydrazid nicht reagierte, war zu erwarten, daß 91 nur das Monotosylhydrazon 92 bilden würde, in dem nur die Aldehydcarbonylgruppe mit Tosylhydrazid reagiert hätte. Dies konnte experimentell bestätigt werden.



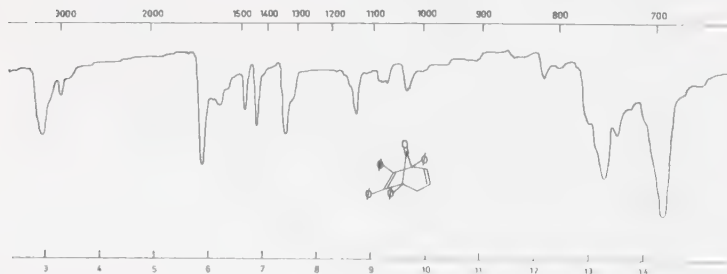
Das IR-Spektrum von 92 zeigt bei 1779 cm^{-1} die erhalten gebliebene Brückencarbonylgruppe. Die CO-Absorption für die Aldehydgruppe ist verschwunden und stattdessen taucht bei 1631 cm^{-1} eine Bande auf, die der C=N-Doppelbindung zuzuschreiben ist. Die für Tosylhydrazone charakteristischen Absorptionen erscheinen bei 1324 cm^{-1} bzw. 1165 cm^{-1} .



IR - Spektrum von 92

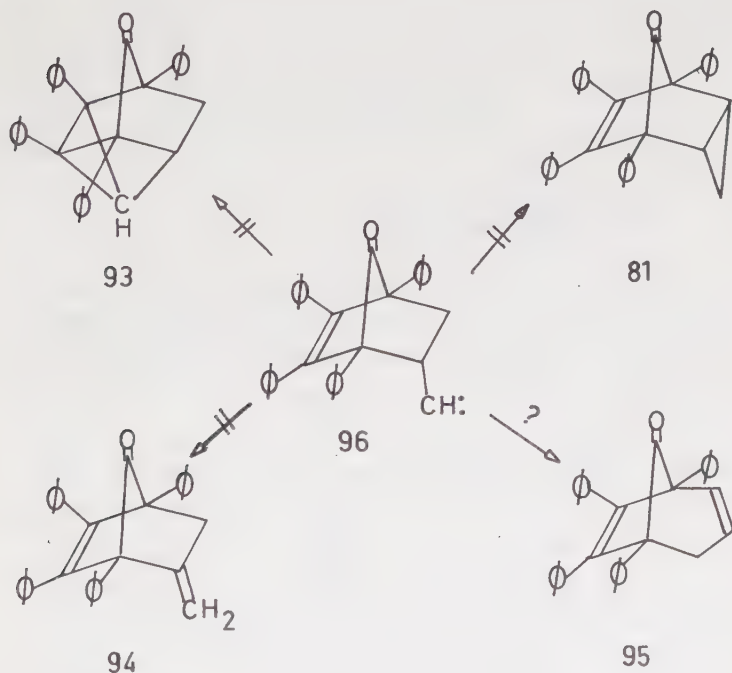
Die Struktur von 92 ist durch das IR-Spektrum und die C, H, N-Analyse gesichert.

Die alkalisch thermische Spaltung von 92 in Diglyme ergab in guter Ausbeute eine Verbindung, deren IR-Spektrum bei 1692 cm^{-1} eine Carbonyl-Absorption aufweist.

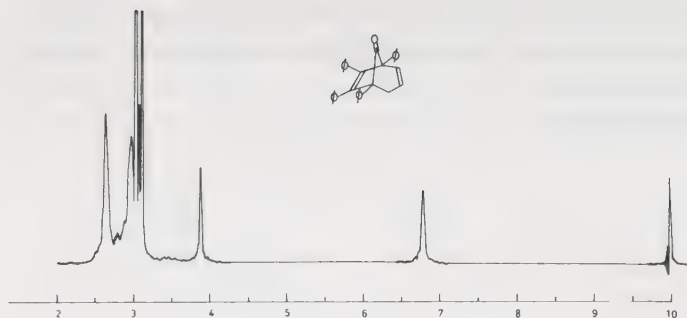


IR - Spektrum von 95

Das Massenspektrum (Molpeak 424, M-Co 396) und die CH-Analyse ergeben die Summenformel $C_{32}H_{24}O$. Es handelt sich demnach bei dieser Verbindung um eines der vier möglichen Stabilisierungsprodukte (81 und 93-94) des bei der alkalisch thermischen Spaltung von 92 intermediär entstandenen Carbens 96.



Die Struktur 93 kann ausgeschlossen werden, denn das NMR-Spektrum (CCl_4 / 60 MHz) müßte außer dem Multipllett von 2,37 bis 3,32 τ für die 20 aromatischen Protonen noch Signale für drei weitere Protonenarten aufweisen. Das NMR-Spektrum zeigt aber nur Signale für zwei weitere Protonenarten, die als Singulets bei 3,9 bzw. 6,8 τ für je zwei Protonen liegen.



NMR - Spektrum von 95

Damit kann es sich hier auch nicht um Verbindung 81 handeln, denn das NMR-Spektrum von 81 zeigt, wie auf S. 74 beschrieben, eine viel kompliziertere Aufspaltung. Es bleiben nur noch die Strukturen 94 und 95 zu diskutieren. Würde die Verbindung mit der Struktur 94, die von Dittmer und Balquist⁸⁰⁾ bei der Umsetzung von Tetracyclon mit Thieten-Sulfon erhalten worden sein soll, zutreffen, so müßte im IR-Spektrum die starke Absorption für die C-H "out of plane" - Deformationsschwingung zwischen 885 und 895 cm^{-1} zu finden sein. Dies ist aber nicht der Fall; somit bleibt nur noch Struktur 95 übrig. Für das Ringerweiterungsprodukt 95 spricht die Verschiebung der Brückencarbonyl-Absorption von 1779 auf 1692 cm^{-1} bei der Umsetzung von 92 nach der Bamford-Stevens-Reaktion. Gegen die Struktur 95 spricht aber das NMR-Spektrum, denn sowohl die olefinischen als auch die CH_2 -Protonen von 95 müßten AB-Systeme geben, die durch die zusätzliche Kopplung mit den benachbarten Protonen Multipletts anstelle der Singulets liefern sollten. Es kann also nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob bei der alkalisch thermischen Spaltung von

80) C.D. Gutsche u. D. Redmore, Carbocyclic Ring Expansion Reactions, S. 180 (1968), Academic Press, New York u. London.

92 die Verbindung mit der Struktur 95 entstanden ist oder eine Verbindung mit anderer Konstitution gebildet wurde.

EXPERIMENTELLER TEIL ⁺⁾

Bicyclo [3. 3. 0] octan-dicarbonsäure-(3. 7)-dimethylester (16)

1 g Bicyclo [3. 3. 0] octan-dicarbonsäure-(3. 7) (14) ⁴⁰⁾, in 25 ml Methanol gelöst, wird mit einer überschüssigen Lösung von Diazomethan in Äther bei 0° umgesetzt. Nach 10 Min. ist die Stickstoffentwicklung beendet. Man läßt die Lösung noch 1 Stde. bei Raumtemp. stehen, entfernt den Äther und das Methanol und destilliert den Rückstand. Es werden 1 g (90 %) farbloses Öl vom Sdp. _{0,2} 113° erhalten.

C ₁₂ H ₁₈ O ₄	(226, 26)	Ber.	C 63,70	H 8,02
		Gef.	C 63,86	H 8,22

Bicyclo [3. 3. 0] octan-dicarbonsäure-(3. 7)-dichlorid (15)

In einem 100 ccm Kolben mit Rückflußkühler und CaCl₂-Rohr werden 10 g 14 mit 50 g (4-facher Überschuß) Oxalylchlorid 2 Stdn. auf ca. 50° erhitzt. Anschließend läßt man das Gemisch 3 Stdn. unter Rückfluß sieden, bis keine HCl-Dämpfe mehr entweichen. Das überschüssige Oxalylchlorid wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert. Man erhält 10,1 g (83 %) 15 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. _{0,3} 127°.

+) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die NMR-Spektren wurden mit einem JEOL JNM-C-60 H und JNM-4 H-100-Spektrometer der Firma Japan Elektron Optics Laboratory Co. Ltd., Tokio, aufgenommen.

Tricyclo $[3.3.1.0^{3.7}]$ nonanon-(9)-carbonsäure-(1) (17)

In einem 2 l - Dreihalskolben mit Rührer, UV-Niederdrucktauchlampe (NK 6/20 Quarzlampengesellschaft Hanau) und Claisenaufsatz, auf dem sich ein Rückflußkühler mit Quecksilberventil und ein 500 ccm Umlauftropftrichter mit Schliffstopfen befinden, bringt man, nachdem die Apparatur dreimal evakuiert und mit trockenem Stickstoff gespült wurde, unter Stickstoffspülung 1 l absol. Benzol und 41 g (das 6-fache der theoretisch benötigten Menge) absol. Triäthylamin, das wie folgt hergestellt wurde: käufliches Triäthylamin wird zunächst über KOH-Plätzchen vorgetrocknet. Das so vorgetrocknete Triäthylamin wird dann zur Entfernung der restlichen Spuren Wasser und von eventuell vorhandenen Spuren Diäthylamin über Natriumdraht solange gerückflußt, bis eine frisch hinzugefügte Natriumdrahtmenge seinen Glanz behält. Daraufhin wird das Triäthylamin über den Natriumdraht mit Hilfe einer 50 cm Spiegelkolonne, die mit Raschig-Ringen gefüllt ist, fraktioniert. In den Tropftrichter bringt man ebenfalls unter Stickstoffspülung eine Lösung von 8 g 15 in 500 ccm absol. Benzol und läßt diese Mischung unter Rühren, Sieden und gleichzeitiger Belichtung im Verlaufe von 20 Stdn. langsam zutropfen. Nach beendeter Zugabe spült man den Tropftrichter mit 50 ccm absol. Benzol und hält die Mischung noch 23 Stdn. am Sieden. Die Tauchlampe muß von Zeit zu Zeit unter Stickstoffspülung aus der Reaktionsmischung entfernt werden, da sich auf ihr allmählich ein brauner Belag bildet, der die Hauptmenge der Strahlung absorbiert. Man entnimmt dem Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit mit einer Pipette unter Stickstoff 5 ccm und filtriert vom abgeschiedenen Triäthylaminhydrochlorid in ein kleines Kölbchen. Man zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und entfernt die letzten Spuren Benzol und Triäthylamin i. Vak. Die Abwesenheit der CO-Säurechloridbande bei 1811 cm^{-1} im IR-Spektrum beweist die Vollständigkeit der Reaktion. Man filtriert nun unter Stickstoff vom ausgeschiedenen Triäthylaminhydrochlorid ab, zieht das Benzol und das überschüssige Triäthylamin

unter Stickstoff am Rotationsverdampfer ab und unterwirft den schwarzen teerartigen Rückstand der Kugelrohrdestillation, wobei 1 g (18 %) bei 180-250° und 0,3 Torr als zähes, gelbes Öl übergehen. Das Öl, aus dem sich beim Stehen über Nacht Spuren von mitgeschlepptem Triäthylaminhydrochlorid abscheiden, wird folgendermaßen säulenchromatographisch aufgetrennt:

Man bereitet sich zunächst 100 g Kieselgel der Aktivitätsstufe 1,5 und schlämmt dieses mit wasserfreiem Chloroform in eine Säule von 50 cm Länge und 2 cm Durchmesser ein. Dann löst man 1 g des bei der Umsetzung erhaltenen Öles in wenig wasserfreiem Chloroform, schickt diese Lösung über die vorher bereitete Säule und eluiert mit Chloroform / Essigester (3 : 1). Der Fortgang der Chromatographie kann leicht verfolgt werden, da die vorderste Zone im UV-Licht fluoresziert. Vom Erscheinen der fluoreszierenden Zone am unteren Ende der Säule an werden 400 ccm Eluat aufgefangen, wechselt dann die Vorlage und fängt weitere 250 ccm auf. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels der zweiten Fraktion erhält man 61 mg (6,1 % basierend auf das eingesetzte Öl) 17 vom Schmp. 164°, das aus Wasser umkristallisiert wird.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180, 2)	Ber.	C 66,65	H 6,71
	Gef.	C 65,72	H 6,71
Mol. -Gew. 180 (massenspektrometr.)			

2.4-Dinitrophenylhydrazon (19) : Aus Amylalkohol gelbe Blättchen vom Schmp. 280° (Zersetzung).

$C_{17}H_{18}O_6N_4$ (374, 35)	Ber.	C 54,54	H 4,85	N 14,97
	Gef.	C 54,27	H 5,04	N 14,91

Bicyclo [3. 3. 1] nonandion-(2,6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7)-
tetramethylester (20) 43)

Ein Gemisch von 873 g Malonsäuredimethylester und 500 g 30-proz. Formaldehydlösung wird in einem 2 l - Kolben auf 0° gekühlt und unter Kühlung mit Eis/Kochsalz mit 20 g Diäthylamin und soviel eiskaltem Äthanol (ca. 1 l) versetzt, daß eine klare Lösung entsteht. Man läßt das Reaktionsgemisch 12 Stdn. bei 0°, einen Tag bei Raumtemp. und 2 Tage bei 35-40° stehen. Das Äthanol/Wasser-Gemisch und der nicht umgesetzte Malonester werden am Rotationsverdampfer so gut wie möglich entfernt. Daraufhin nimmt man das zurückbleibende Estergemisch zur Entfernung des in geringer Menge noch vorhandenen Diäthylamins in Äther auf, wäscht nacheinander mit verd. Schwefelsäure, ges. Natriumbicarbonatlösung und Wasser und trocknet über Nacht mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man 830 g eines farblosen, sirupösen, aus Methylenmonomalonsäuremethylester, Methylenbimalonsäuremethylester und Pentanhexacarbonsäuremethylester bestehenden Öls.

800 g des so erhaltenen Estergemisches werden in einem 4 l - Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler mit einer aus 104 g Natrium und 1,28 l absol. Methanol bereiteten Natriummethanolatlösung 8 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Zu Ende der Reaktion fällt das Reaktionsprodukt als gelber Niederschlag aus. Das Methanol und das bei der Reaktion entstandene Dimethylcarbonat werden i. Vak. entfernt und der äußerst zähflüssige Rückstand unter Vermeidung von Erwärmung in Eiswasser (ca. 3 l) gelöst. Der so erhaltenen trüben Lösung werden die aus Malonsäuredimethylester und polymerem Methylenmonomalonsäuremethylester bestehenden neutralen Anteile (48 g) durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Aus der alkalischen Lösung wird 20 durch Einleiten von CO₂ unter Eiskühlung gefällt und ist bei pH 7 vollkommen abgeschieden. Man erhält 401 g (75 %) vom Schmp. 163-164°.

Bicyclo [3.3.1] nonandion-(2,6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-
dimethylester-(3.7) (21) ⁴¹⁾

50 g 20 werden mit 100 g kristallisiertem Bariumhydroxid und 500 ccm Wasser in einem 1 l - Kolben unter kräftigem Rühren 1 Stde. auf 105° erhitzt. Das ausgefallene Bariumsalz wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in 2n - HCl zersetzt, wobei sich 21 direkt abscheidet. Nach dem Trocknen werden 40 g (89 %) vom Schmp. 206° (Decarboxylierung) erhalten.

Bicyclo [3.3.1] nonandion-(2,6)-dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester (22) ⁴⁵⁾

In einen 1 l - Dreihalskolben, der mit Rührer, Steigrohr und einen in einem Korkstopfen sitzenden, tief in den Kolben ragenden Thermometer versehen ist, werden 70 g gut getrocknetes 21 gegeben und mit trockenem, destilliertem Nitrobenzol (600 ccm) von 80° übergossen. Das Gemisch wird langsam erhitzt und bei 170° beginnt die Decarboxylierung, die an einer an das Steigrohr angeschlossenen und mit Nitrobenzol beschickten Waschflasche beobachtet werden kann. Man heizt weiter, bis 190° erreicht sind und nach ca. 15 Min. ist die Reaktion beendet. Nach Absinken der Temp. auf 150° wird der Kolben mit warmem Wasser gekühlt; die 80° warme Lösung wird dann durch eine Büchnernutsche gesaugt und bei 1 Torr das Nitrobenzol abdestilliert. Der Rückstand wird mit 50 ccm Methanol angerieben, die Kristalle abgesaugt und aus Methanol/Aceton (2 : 1) umkristallisiert. Man erhält 33-37 g (59-66 %) farbl. Kristalle vom Schmp. 138-140°.

Clemmensen-Reduktion von 22

25 g Zinkspäne, 1,3 g Quecksilber (II)-chlorid, 1,3 ccm konz. Salzsäure und 25 ccm Wasser werden in einem kleinen Kölbchen 5 Min. geschüttelt und anschließend dekantiert.

In einem 250 ccm Rundkolben mit Rückflußkühler erhitzt man 25 g dieser so behandelten Zinkspäne mit 12,2 g (0,05 Mol) 22, 12,5 ccm Wasser, 62,5 ccm konz. Salzsäure und soviel Eisessig, daß sich der β -Ketoester in der Hitze gerade löst, 10 Stdn. zum Sieden. Nach jeder Stde. werden weitere 4 ccm konz. Salzsäure zugesetzt. Man äthert aus, wäscht die während der Reaktion an den Rückflußkühler sublimierte Substanz mit Äther heraus, vereinigt die beiden ätherischen Lösungen, neutralisiert mit ges. Natriumbicarbonat-Lösung und trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat. Der Äther wird auf dem Wasserbad über eine 30 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Aus dem flüssigen Rückstand kristallisiert über Nacht Tri-cyclo [3.3.1.0^{2.6}] nonan-diol-(2.6) (24) aus, das abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wird. 24 kann bei 120°/10 Torr sublimiert werden; Schmp. 139-140° (zugeschm. Röhrchen); Ausbeute 2,1 g (28 %).

$C_9H_{14}O_2$ (154,2)	Ber.	C	70,10	H	9,15
	Gef.	C	70,01	H	9,29

Der nach dem Auskristallisieren von 24 verbleibende, flüssige Rückstand läßt sich i. Vak. bei 77-114°/ 12 Torr destillieren. Es handelt sich dabei zum größten Teil um Bicyclo [3.3.1] nonen-(6)-ol-(2) (26).

Bicyclo [3. 3. 1] nonadien-(2. 6)-dimethoxy-(2. 6)-dicarbonsäure-(3. 7)-
dimethylester (27)

In einen 500 ccm Kolben mit CaCl_2 -Rohr bringt man eine Lösung von 5 g 22 in 100 ccm Methanol und 100 ccm Benzol. Man versetzt die Mischung mit einer überschüss. Lösung von Diazomethan in Äther, die aus 25 g Nitrosomethylharnstoff, 75 ccm 40-proz. KOH und 250 ccm Äther bereitet wurde, und läßt das Ganze 2 Tage bei Raumtemp. unter einem gut ziehenden Abzug stehen. Von ausgefallenen Flocken wird abfiltriert und, nachdem man sich vergewissert hat, daß kein Diazomethan mehr vorhanden ist, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückbleibende Öl wird beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab fest. Umkristallisieren aus Petroläther/Benzol liefert Kristalle vom Schmp. 97° ; Ausbeute: 3 g (55 %) farbl. Kristalle.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (296, 31)	Ber.	C 60, 80	H 6, 80
	Gef.	C 60, 77	H 6, 75

Bicyclo [3. 3. 1] nonandion-(2. 6)-dicarbonsäure-(3. 7)-dimethylester-
dithioketal-(2. 6) (28) ⁴⁵⁾

In einen 250 ccm Zweihalskolben mit Rührer gibt man zu der Lösung von 20 g 22 in 60 ccm Eisessig, 20 ccm Äthandithiol und 60 g durch Erwärmen im Ölbad von 150° bei 2 - 3 Torr entwässertes Zinkchlorid. Unter lebhaftem Rühren erwärmt man 1 Stde. in einem Wasserbad von 50 - 60° und noch weitere 3 Stdn. bei 70 - 75° . Die halbfeste Masse verfärbt sich bei der Reaktion von rosa bis rot. Anderntags zersetzt man das Reaktionsgemisch unter Rühren mit einer kalten Mischung aus 40 ccm 10n - HCl und 150 ccm Wasser. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig

Methanol gewaschen und aus n-Propanol umkristallisiert; Ausbeute 20 g 28 (67 %) vom Schmp. 211-214°.

Bicyclo [3.3.1] nonan-dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester (29) ⁴⁵⁾

Aus 500 g der käuflichen Ni/Al-Legierung (Ni/Al 1:1) wird frisches Raney-Nickel ⁸¹⁾ hergestellt. Die so erhaltene Menge gibt man nach dem Waschen mit Alkohol in einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen 2 l - Dreihalskolben und fügt 600 ccm destill. i - Propanol und 12 g Thioketal 28 hinzu. Unter Rühren und Sieden wird 6 Stdn. erhitzt. Noch warm wird vom Nickel abgesaugt und, um mitgerissenes Nickel zu entfernen, nochmals filtriert. Das Lösungsmittel wird bis auf 100 ccm abdestilliert und die Lösung über Nacht zur Kristallisation kühl gestellt. 29 kann aus i - Propanol, Aceton und Äthanol umkristallisiert und bei 100° / 12 Torr sublimiert werden. Das Sublimat besitzt einen Schmp. von 120 - 120,5°, das umkristallisierte Produkt einen Schmp. von 122-125°. Die Ausbeute beträgt 4,5 - 5 g (60-67 %).

Bicyclo [3.3.1] nonan-dicarbonsäure-(3.7) (30)

12 g 29 werden in 70 ccm Äthanol gelöst und eine Lösung von 4,6 g Natriumhydroxid in 35 ccm Wasser hinzugefügt. Nach einstdg. Kochen unter Rückfluß läßt man noch 15 Stdn. bei 35° stehen. Anschließend wird der Alkohol entfernt und der Rückstand mit 200 ccm Wasser aufgenommen. Man filtriert und schüttelt einmal mit Äther aus. Die wäßrige alkalische Lösung wird tropfenweise in überschüss. eiskalte verd. Salzsäure gegeben (25 g 10n-HCl mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt), wobei sich

81) Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 176 (1962).

30 in farblosen Kristallen abscheidet. Umkristallisieren aus Wasser ergibt 9,7 g (92 %) farblose Nadeln vom Schmp. 232-234⁰.

$C_{11}H_{16}O_4$ (212, 24)	Ber.	C 62,25	H 7,60
	Gef.	C 62,23	H 7,66

Bicyclo [3.3.1] nonan-dicarbonensäure-(3.7)-dichlorid (31)

Die Darstellung erfolgt analog 15 (vgl. S. 87). Aus 8,9 g 30 erhält man nach einmaligem Umkristallisieren aus absol. Äther 10 g (96 %) 31 vom Schmp. 114⁰.

Tricyclo [3.3.1.1^{3.7}] decanon-(2)-carbonsäure-(1) (33)

Die Darstellung erfolgt analog 17 (vgl. S. 88). Aus 10 g 31 werden 65 mg (6 %, bezogen auf 1 g analog 17 erhaltenen Öls) 33 vom Schmp. 164⁰ erhalten.

$C_{11}H_{14}O_3$ (194, 22)	Ber.	C 68,02	H 7,27
	Gef.	C 69,85	H 7,48

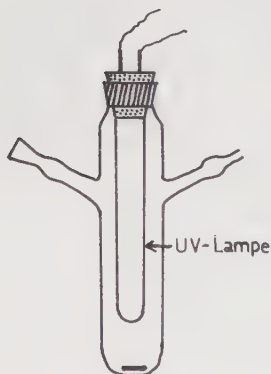
(Konnte wegen Substanzmangels nicht weiter gereinigt werden).

Mol. -Gew. 194 (massenspektrometr.)

2.4-Dinitrophenylhydrazon (34) : Aus n-Butanol gelbe Nadeln vom Schmp. 201⁰.

$C_{18}H_{20}O_6N_4$ (388, 37)	Ber.	C 55,66	H 5,19	N 14,43
	Gef.	C 55,88	H 5,33	N 14,50

UV-Bestrahlung von 3,7-Dimethylen-bicyclo [3.3.1] nonan (42)
in n-Hexan



0,8 g 42²⁾ werden in 43 ccm destilliertem n-Hexan gelöst und in der nebenstehend aufgezeichneten Apparatur unter Luftaustausch und Rühren mit einer UV-Niederdrucktauchlampe (NK 6/20 Quarzlampengesellschaft Hanau) belichtet. Der Fortgang der Reaktion wird an Hand der Abnahme der Extinktion im UV-Spektrum einer aus dem Reaktionsgemisch entnommenen Probe (25 μ l auf 5 ccm aufgefüllt) beobachtet. Nach 34 Stdn. bleibt die Extinktion konstant. Danach wird von eventuell ausgefallenen Flocken abfiltriert und das Lösungsmittel über eine 100 cm Spiegel-Kolonne, die mit Raschig-Ringen bestückt ist, so gut wie möglich abdestilliert. Die Bestandteile der zurückbleibenden konzentrierten Lösung werden präparativ gaschromatographisch getrennt. Man arbeitet bei einer Temp. von 138° mit einer 6 m Carbowax 20 M Säule und Helium als Trägergas. Das Produkt, das im Gaschromatogramm als Signal nach 30 Min. erscheint und bei dem es sich wahrscheinlich um Tetracyclo [3.3.2.1.^{1.5}₀^{3.7}] undecan (44) handelt, wird abgetrennt. Sublimation bei 90-100° / 760 Torr ergibt 115 mg (14 %) farblose Kristalle vom Schmp. 136° (zugeschm. Röhrchen).

C₁₁H₁₆ (148, 2)

Ber.	C	89,12	H	10,88
Gef.	C	88,20	H	10,70

Mol. -Gew. 148 (massenspektrometr.)

endo-1,4-Epoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-diphenyl-naphthalin-2-aldehyd (54a)

Unter Ausschluß von Licht werden 20 g 1,3-Diphenylisobenzofuran⁵³⁾ und 6 g frisch destilliertes und mit 0,02 % Hydrochinon stabilisiertes Acrolein in 150 ccm Äther 3 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Das Lösungsmittel und das überschüssige Acrolein werden i. Vak. bei 40-50° entfernt. Das zurückbleibende Öl wird mit wenig Essigester (ca. 5 ccm) und soviel Petroläther (ca. 40 ccm) versetzt, daß eine auftretende Trübung gerade noch verschwindet. Beim Stehenlassen bei Raumtemp. scheiden sich nach 2 Stdn. farbl. Kristalle ab, die abgesaugt und aus Cyclohexan umkristallisiert werden. Ausbeute: 16 g (66 %) 54a vom Schmp. 103° (Zers.). Es empfiehlt sich, die Verbindung nicht bei einer höheren Temp. als 50° umzukristallisieren oder zu trocknen, da sonst Zersetzung eintritt.

$C_{23}H_{18}O_2$	(326,37)	Ber.:	C 84,64	H 5,56
		Gef.:	C 84,62	H 5,60

endo-1,4-Epoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-diphenyl-naphthalin-2-aldehyd-tosylhydrazon (55)

7 g 54a werden unter leichtem Erwärmen in 100 ccm Methanol gelöst und mit 4 g festem Tosylhydrazid versetzt. Das Tosylhydrazid geht in Lösung und beim Anreiben mit einem Glasstab tritt Kristallisation ein. Man saugt ab und erhält 9 g (90 %) farbl. Kristalle vom Schmp. 177°, die zur Weiterverarbeitung rein genug sind. Zur Analyse wird aus Essigester umkristallisiert. (Schmp. 180° Zers.). Die Substanz sollte nicht oberhalb 100° getrocknet werden, da sonst allmählich Zersetzung eintritt.

$C_{30}H_{26}N_2O_3S$	(494,52)	Ber.:	C 72,86	H 5,30	N 5,66
		Gef.:	C 72,63	H 5,26	N 5,20

2. 3-Benzo-5-methylen-7-oxa-1. 4-diphenyl-bicyclo [2. 2. 1.] hepten-(2) (57)

In einem mit Rückflußkühler (Luftkühlung), Umlauftropftrichter mit Quecksilber-Ventil und Stickstoff-Einleitungsrohr versehenen 250 ccm - Dreihalskolben werden 1,1 g NaOCH_3 in 50 ccm absol. Diglyme (über Na destilliert) suspendiert. Zu dieser Mischung wird unter Rühren (Magnetrührer) und Stickstoffatmosphäre bei $160\text{--}165^\circ$ eine Suspension von 5 g 55 in 50 ccm absol. Diglyme im Laufe von 45 Min. zugetropft. Man erhält die Mischung noch 45 Min. bei 160° und läßt dann auf etwa 80° abkühlen. Daraufhin gießt man in 250 ccm Wasser, schüttelt dreimal mit je 100 ccm Äther aus, vereinigt die ätherischen Phasen und wäscht mit ges. NaCl-Lösung neutral. Der Äther wird i. Vak. entfernt, der Rückstand zur Entfernung des noch vorhandenen Diglymes mit 100 ccm Wasser versetzt, und die erhaltene Suspension abermals ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Phase über Magnesiumsulfat wird der Äther i. Vak. entfernt. Aus dem zurückbleibenden orangeroten Öl scheiden sich beim Anreiben Kristalle ab, die abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert werden. Man erhält 1,6 g schwach gelb gefärbte Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblos sind und bei 127° schmelzen. Aus der Mutterlauge können noch 0,2 g isoliert werden; Gesamtausbeute 1,8 g (57,4 %).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$ (310,37)	Ber. :	C 89,00	H 5,85
	Gef. :	C 88,79	H 5,84

Die Umsetzung von 57 mit Eisessig / konz. Salzsäure

200 mg 57 werden unter leichtem Erwärmen in 2 ccm Eisessig gelöst, mit 3 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und einige Min. zum Sieden erhitzt. Unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser fällt beim Abkühlen ein Öl aus. das in wenig Aceton/Methanol (1 : 1) gelöst wird. Beim Stehen-

lassen erhält man Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 113° schmelzen. Ausbeute 160 mg (75 %) 2-Chlormethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (60).

$C_{23}H_{17}Cl$ (328,82)	Ber.:	C 84,00	H 5,21	Cl 10,78
	Gef.:	C 83,99	H 5,37	Cl 10,65

2-Hydroxymethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (64)

In einen 250 ccm - Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler mit $CaCl_2$ -Trockenrohr und Umlauftropftrichter bringt man 50 ccm absol. Tetrahydrofuran (über $LiAlH_4$ destilliert) und gibt dazu unter Rühren 1 g $LiAlH_4$. Zu dieser Suspension läßt man unter Rühren langsam eine Lösung von 5 g 1.4-Diphenylnaphthalin-2-aldehyd ⁵⁸⁾ in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran tropfen, wobei unter Aufschäumen die Reaktion einsetzt. Die siedende Mischung rührt man noch 2 Stdn. unter Rückfluß und zersetzt anschließend unter Eiskühlung sukzessive mit 1 ccm Wasser, 1 ccm 15-proz. Natronlauge und zuletzt mit 3 ccm Wasser. Man rührt noch 1/2 Stde. und saugt dann die Aluminiumhydroxidniederschläge ab, welche über Nacht in einem Soxhlett mit der Mutterlauge extrahiert werden. Beim Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein farbl. Öl, das beim Anreiben mit wenig Methanol kristallin wird. Ausbeute 4,8 g (96 %) farbl. Kristalle vom Schmp. $102-105^{\circ}$ (Lösungsmittel eingeschlossen). Zur Analyse wird aus Methanol umkristallisiert und bei 90° i. Vak. gut getrocknet. Schmp. $121 - 122^{\circ}$.

$C_{23}H_{18}O$ (310,37)	Ber.:	C 89,00	H 5,85
	Gef.:	C 88,78	H 6,02

1.4-Epoxy-2-chlormethyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl-naphthalin (65)

2 g 1.3-Diphenylisobenzofuran ⁵³⁾, 50 ccm Äthanol und 40 ccm Allylchlorid werden 40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man den Rückstand in wenig Äther auf und kühlt mit flüss. Stickstoff. Beim Anreiben scheiden sich farbl. Kristalle ab, die abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert werden. Ausbeute: 1,5 g (65 %) 65 vom Schmp. 122°.

$C_{23}H_{19}OCl$ (346,83)	Ber.:	C 79,76	H 5,52
	Gef.:	C 80,16	H 5,61

Umsetzung von 65 mit Eisessig / konz. Salzsäure

400 mg 65 werden in 8 ccm Eisessig gelöst, mit 6 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und einige Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Kühlen und Absaugen erhält man Kristalle vom Roh-Schmp. 108°, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 113° schmelzen. Ausbeute 320 mg (84 %) 60.

Lithiumsalz des Tosylhydrazons 55

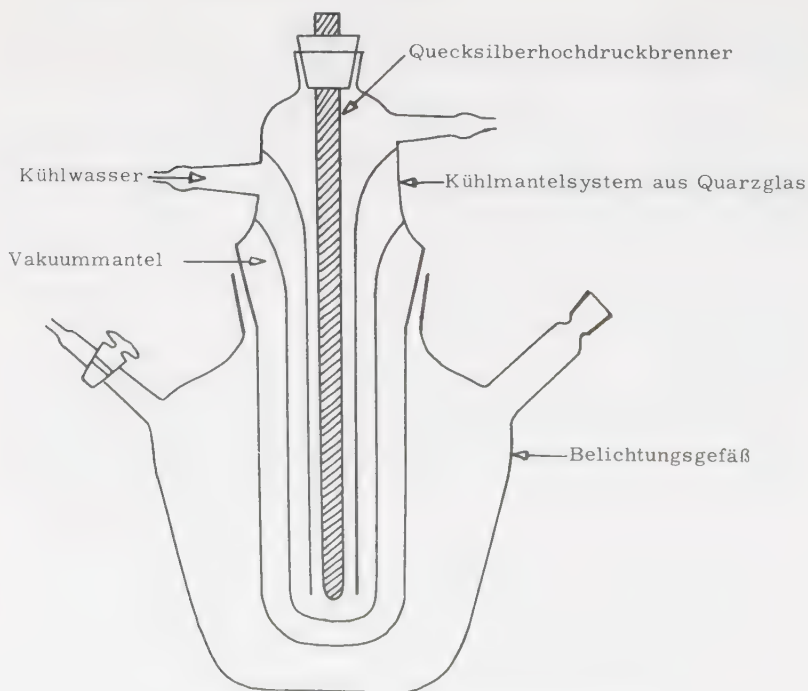
20 g 55 werden in einem Schlenkrohr in 250 ccm absol. Tetrahydrofuran (über $LiAlH_4$ destilliert) unter Rühren (Magnetrührer) gelöst und unter Stickstoff und Eiskühlung die äquivalente Menge einer Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan langsam zugetropft. Gegen Ende der Zugabe scheidet sich das Lithiumsalz als voluminöser Niederschlag ab. Man rührt noch 1 Stde., saugt unter Stickstoff ab und wäscht mit absol. Tetrahydrofuran. Daraufhin spült man den Inhalt der Fritte mit absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff in einen 100 ccm-Rundkolben. Man entfernt das Tetrahydrofuran am Rotationsverdampfer zunächst bei 40-45° im Wasserstrahlvakuum und letzte Spuren im Ölvakuum. Der Kolbeninhalt wird unter Luftfeuchtigkeits-

ausschluß pulverisiert und bei $40-45^{\circ}$ getrocknet; Ausbeute : 15 g (75 %).

Photolytische Zersetzung des Lithiumsalzes 66

Die Belichtungsapparatur besteht aus drei Teilen:

1. Aus dem Belichtungsgefäß, in dem sich die zu bestrahlende Lösung oder Suspension befindet.
2. Aus dem Kühlmantelsystem aus Quarzglas.
3. Aus dem Quecksilberhochdruckbrenner Q 81 (Quarzlampengesellschaft Hanau).



Belichtungsapparatur mit Kühlmantelsystem

In die oben abgebildete Belichtungsapparatur bringt man unter Stickstoff eine Suspension von 14 g Lithiumsalz 66 in 500 ccm absol. Tetrahydrofuran (über LiAlH_4 destilliert). Die Suspension wird mit einem Quecksilberventil verschlossen und 8 Stdn. unter Stickstoffatmosphäre belichtet. Während dieser Zeit steigt die Temp. je nach der Intensität der Kühlung auf $30-40^\circ$. Daraufhin wird von Li-Sulfinat und eventuell nicht zer-setztem 66 abgesaugt und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Den Rückstand nimmt man in 250 ccm Äther auf und wäscht mit 60 ccm bicarbonat-haltigem Wasser. Die ätherische Phase wird abgetrennt und über Natrium-sulfat getrocknet. Beim Entfernen des Äthers verbleibt eine zähe, sich auf-blähende Masse. Diese wird in ca. 100 ccm Cyclohexan aufgeköcht, wobei das durch Hydrolyse von nicht umgesetztem 66 entstandene Tosylhydrazon 55 (1,1 g) nicht in Lösung geht und abgesaugt wird. Das Filtrat wird i. Vak. bis zur Trockne eingengt, in 5 ccm Chloroform gelöst und über 80 g Aluminiumoxid (Akt. II) chromatographiert. Man eluiert mit Benzol bis das Eluat im UV-Licht keine Fluoreszenz mehr zeigt. Das Benzol wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 40 ccm Cyclohexan gelöst. Beim Ste-henlassen im Kühlschrank scheiden sich Kristalle ab, die aus Cyclohexan umkristallisiert werden und bei $190-192^\circ$ schmelzen. Ausbeute 0,5 g (4,7 %) einer Substanz mit der vermutlichen Summenformel $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2$, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (378,45)	Ber. :	C 85,55	H 5,84
	Gef. :	C 84,97	H 5,36

Mol. -Gew. : 378 (massenspektrometr.)

Aus den Mutterlaugen können noch 0,2 g der Exomethylenverbindung 57 im Gemisch mit dem Photodimeren von 53 isoliert werden.

Umsetzung von 1,3-Diphenylisobenzofuran (53) mit Cyclopropen

(indirektes Einleiten)

Nach Closs und Krantz ⁶¹⁾ werden aus 46 g Allylchlorid und 24 g Natriumamid ca. 2,4 g (das 1,6-fache der theoretisch notwendigen Menge) Cyclopropen hergestellt und nach dem Waschen mit 2n - H₂SO₄ in einer Kühlfalle, die mit flüss. Stickstoff gekühlt ist, aufgefangen. Die Kühlfalle besteht aus einem Schlenkrohr, auf dem ein Claisen-Aufsatz sitzt. Durch den einen Schliff des Claisen-Aufsatzes führt ein Gaseinleitungsrohr, das etwa 8 cm über dem Boden des Schlenkrohres endet, um ein optimales Kondensieren des Cyclopropens zu erzielen. Auf dem anderen Schliff des Claisen-Aufsatzes sitzt ein Quecksilber-Ventil, durch das ein evtl. auftretender Überdruck ausgeglichen wird. Der Stickstoff-Hahn des Schlenkrohres ist mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Im Bedarfsfalle wird durch Anlegen eines leichten Vakuums die Kondensation des Cyclopropens in Gang gehalten.

Aus der Kühlfalle wird das Cyclopropen durch vorsichtiges Auftauen unter Rühren (Magnetrührer), Eiskühlung und Luftausschluß in eine Lösung von 10 g 53 in 75 ccm Chloroform, die sich in einem 100 ccm - Rundkolben befindet, eingeleitet. Nach ca. 1 Stde. ist die Fluoreszenz der Diphenylisobenzofuranlösung verschwunden und die Reaktion beendet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein orangerotes Öl, das mit Äther aufgekocht wird. Nicht gelöste Flocken werden abgesaugt, aus Essigester umkristallisiert und ergeben 120 mg (1 %) 3,4-Benzo-2,5-trans-dihydroxy-2,5-diphenyl-bicyclo [4.1.0] hepten-(3) (69) vom Schmp. 240° (zugeschm. Röhrchen, Zers.).

C ₂₃ H ₂₀ O ₂ (328,39)	Ber.:	C 84,12	H 6,14
	Gef.:	C 84,08	H 6,07

Aus dem ätherischen Filtrat scheiden sich beim Einengen und Abkühlen 7 g (60 %) farbl. Kristalle von endo-6,7-Benzo-8-oxa-1,5-diphenyl-tricyclo [3.2.1.0^{2,4}] octen-(6) (67) ab, die nach dem Umkristallisieren aus

Petroläther oder Methanol bei 92° schmelzen;

$C_{23}H_{18}O$ (310, 37)	Ber.:	C 89,00	H 5,85
	Gef.:	C 89,07	H 5,85

Beim raschen Abkühlen der Mutterlauge von 67 in flüss. Stickstoff werden 300 mg eines Kristallisates aus 14 % endo- und 86 % exo-6,7-Benzo-8-oxa-1.5-diphenyl-tricyclo [3.2.1.0^{2,4}] octen-(6) (68) vom Schmp. 120-136° erhalten.

$C_{23}H_{18}O$ (310, 37)	Ber.:	C 89,00	H 5,85
	Gef.:	C 88,73	H 5,91

Chromatographie des Rohprodukts der Umsetzung von 53 mit Cyclopropen (indirektes Einleiten)

In eine Lösung von 1 g 53 in 30 ccm Chloroform, die sich in einem 100 ccm-Rundkolben befindet, wird unter Rühren (Magnetrührer) bei Raumtemp. aus der Kühlfalle solange (ca. 10 Min.) Cyclopropen eingeleitet, bis die Fluoreszenz der Lösung verschwunden ist. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig Cyclohexan/Benzol (10 : 1) gelöst und an 150 g Aluminiumoxid (Akt. II) chromatographiert. Es wird mit Cyclohexan/Benzol (10 : 1) eluiert und nachdem die erste fluoreszierende Zone am unteren Säulenende angekommen ist (Kontrolle mit einer UV-Analysenlampe), werden Fraktionen von je 70 ccm aufgefangen. Ab Fraktion 19 wird mit Benzol und ab Fraktion 23 mit Essigester weitereluiert. Es werden insgesamt 36 Fraktionen aufgefangen, von denen die Fraktionen 1 - 7 680 mg (60 %) 67, Fraktion 23 50 mg o-Dibenzoylbenzol und die Fraktionen 24-26 150 mg (12 %) 3.4-Benzo-2.5-cis-dihydroxy-2.5-diphenyl-bicyclo [4.1.0] hepten-(3) (71) vom Schmp. 238° (zugeschm. Röhrchen) enthalten. Die Fraktionen 8-22 sowie 27-36 werden verworfen.

$C_{23}H_{20}O_2$ (328,39)	Ber.:	C 84,12	H 6,14
	Gef.:	C 83,77	H 6,00

Chromatographie von 67

1 g 67 wird in wenig Cyclohexan/Benzol (10 : 1) gelöst und an 150 g neutralem Aluminiumoxid (Akt. II) chromatographiert. Man eluiert mit Cyclohexan/Benzol (10 : 1) und fängt Fraktionen zu je 70 ccm auf. Ab Fraktion 10 wird mit Essigester weitereluiert. Es werden insgesamt 20 Fraktionen aufgefangen. Die Fraktionen 4-12 enthalten 0,95 g (95 %) unverändertes 67. Die Fraktionen 1-3 sowie 13-20 werden verworfen.

Umsetzung von 53 mit Cyclopropen (direktes Einleiten)

In eine Lösung von 10 g 53 in 150 ccm Chloroform wird bei Raumtemperatur frisch dargestelltes, mit $2n-H_2SO_4$ gewaschenes Cyclopropen eingeleitet, bis die Fluoreszenz der Lösung verschwunden ist. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein orangerotes Öl, das mit ca. 150 ccm Methanol aufgeköcht wird. Der ungelöste Anteil wird abgesaugt, aus n-Propanol umkristallisiert und ergibt 0,7 g (5,3 %) 3,4-Benzo-2,5-trans-dimethoxy-2,5-diphenyl-bicyclo [4.1.0] hepten-(3) (72) vom Schmp. 170° .

$C_{25}H_{24}O_2$ (356,44)	Ber.:	C 84,24	H 6,79
	Gef.:	C 84,38	H 6,86

Aus der eingeeengten methanol. Lösung werden beim Abkühlen 6,5 g (57 %) 67 gewonnen.

Chromatographie des Rohprodukts der Umsetzung von 53 mit Cyclopropen
(direktes Einleiten)

Das durch direktes Einleiten von frisch dargestelltem, mit $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ gewaschenem Cyclopropen in eine Lösung von 10 g 53 in 150 ccm Chloroform erhaltene Öl wird in 30 ccm Benzol suspendiert und an 350 g neutralem Aluminiumoxid (Akt. II) chromatographiert. Beim Eluieren mit Benzol wandert eine stark fluoreszierende Zone (Kontrolle mit einer UV-Analysenlampe) durch die Säule. Nachdem die fluoreszierende Zone am unteren Säulenende angekommen ist, werden 300 ccm Eluat als 1. Fraktion und weitere 1000 ccm des Durchlaufs als 2. Fraktion aufgefangen. Nach dem Wechseln der Vorlage wird mit Essigester weitereluliert bis man 1,5 l als 3. Fraktion erhalten hat. Die erste Fraktion enthält 5,7 g (50 %) 67, die 2. Fraktion 180 mg o-Dibenzoylbenzol und die 3. Fraktion 0,7 g (5,8 %) 71 vom Schmp. 240° (zugeschm. Röhrchen, Zers.).

Umsetzung von 67 mit Eisessig / konz. Salzsäure

Die Umsetzung erfolgt in Analogie zur Umsetzung von 65 mit Eisessig/konz. Salzsäure. Aus 200 mg 67 werden nach dem Umkristallisieren aus Methanol 160 mg (84 %) 60 vom Schmp. 113° erhalten.

Versuch einer reduzierenden Ätherspaltung von 67 mit Zink und Eisessig

In einen 250 ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler bringt man 100 ccm Eisessig, 7 g Zinkstaub und 1 g 67 und erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, wobei eine zunehmende, blaue Fluoreszenz zu beobachten ist. Daraufhin wird von nicht aufgelöstem Zink abfiltriert, das eingeeengte Filtrat mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Phase wird mit Bicarbonat-Lösung neutralisiert, mit Kochsalz-ges. Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Entfernen des Äthers i. Vak.

verbleibt ein farbl. Öl, das in wenig Äther aufgenommen und mit soviel Methanol versetzt wird, bis Flocken ausfallen, die beim Stehenlassen über Nacht kristallin werden. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Methanol werden 400 mg (36 %) 2-Acetoxymethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (74) vom Schmp. 89° erhalten.

$C_{25}H_{20}O_2$ (352,41)	Ber.:	C 85,20	H 5,72
	Gef.:	C 85,46	H 5,69

Umsetzung von 67 mit Eisessig

Die Umsetzung erfolgt analog 67 , jedoch ohne Zugabe von Zink.
Aus 310 mg 67 werden 150 mg (42 %) 74 erhalten. Die IR- und NMR-Spektren sind mit denen von 74 identisch.

2-Hydroxymethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (64)

In einem 10 ccm Spitzkolben mit Rückflußkühler werden 175 mg 74 mit 100 mg Kaliumhydroxid in 2,5 ccm Wasser und 5 ccm Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann entfernt man die Hauptmenge des Äthanol's i. Vak. und extrahiert den Rückstand fünfmal mit je 10 ccm Äther. Die ätherischen Phasen werden vereinigt, mit ges. Kochsalz-Lösung neutralgewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers i. Vak. verbleibt ein farbl. Öl, das beim Anreiben mit wenig Methanol kristallin wird. Umkristallisieren aus Methanol ergibt 77 mg (50 %) 64 vom Schmp. $104-105^{\circ}$.

Die IR- und NMR - Spektren sind mit denen von 64 identisch.

Umsetzung des Mischkristallisates aus 67 und 68 mit Eisessig/
konz. Salzsäure

100 mg des Mischkristallisates aus 14 % 67 und 86 % 68 (s. Seite 104) werden in 1 ccm Eisessig gelöst, mit 3 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und einige Min. zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 3 Tropfen Wasser werden beim Abkühlen und Anreiben mit einem Glasstab Kristalle erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 128° schmelzen. Ausbeute 60 mg (60 %) 6.7-Dihydro-6.9-diphenyl-5 H-benzocycloheptenon-(5) (75).

$C_{23}H_{18}O$ (310,37)	Ber.:	C 89,00	H 5,85
	Gef.:	C 88,75	H 5,84

2.4-Dinitrophenylhydrazon : Aus Methanol/Wasser, Schmp. 95°.

Umsetzung von 71 mit Eisessig/konz. Salzsäure

Die Umsetzung erfolgt in Analogie zur Umsetzung des Mischkristallisates aus 14 % 67 und 86 % 68 mit Eisessig/konz. Salzsäure. Aus 200 mg 71 werden 160 mg (85 %) 75 vom Schmp. 128° aus Aceton/Methanol (2 : 1) erhalten.

Umsetzung von 71 mit wasserfreier Ameisensäure

100 mg 71 werden in 3,5 ccm wasserfreier Ameisensäure unter leichtem Erwärmen gelöst. Man erhitzt kurz zum Sieden und läßt langsam abkühlen, wobei sich Kristalle abscheiden, die abgesaugt und bei 60° und 0,5 Torr über KOH getrocknet werden. Ausbeute 80 mg (85 %) 75 vom Schmp. 128° aus Aceton/Methanol (2 : 1).

Umsetzung von 69 mit Eisessig/konz. Salzsäure

50 mg 69 werden mit 2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und mit 0,5 ccm Eisessig 1 Min. zum Sieden erhitzt und Eisessig sowie Salzsäure i. Vak. bei 90° entfernt. Das NMR-Spektrum des Rückstandes zeigt, daß ca. 80 % 60 und ca. 20 % 75 entstanden sind.

6,7-Dihydro-5-hydroxy-6,9-diphenyl-5 H-benzocyclohepten (78)

In einem 50 ccm - Rundkolben mit Magnetrührer und Umlauftropftrichter mit CaCl_2 -Trockenrohr werden 100 mg LiAlH_4 in 10 ccm absol. Äther vorgelegt. Unter Rühren tropft man eine Lösung von 310 mg 75 in 15 ccm absol. Äther zu. Nachdem alles zugetropft ist, kocht man noch 2 Stdn. unter Rückfluß. Dann kühlt man mit Eis und versetzt unter Rühren vorsichtig tropfenweise mit soviel Eiswasser, wie noch Wasserstoff entwickelt wird, dann mit 2 ccm 10-proz. Schwefelsäure, wodurch der Aluminiumhydroxidniederschlag gelöst wird. Man trennt die organische Phase im Schütteltrichter ab, äthert noch dreimal aus, vereinigt die ätherischen Phasen, wäscht mit ges. Kochsalz-Lösung neutral und trocknet über Magnesiumsulfat. Beim Entfernen des Äthers verbleibt ein farbl. Öl, das bei folgender Behandlung kristallin wird: Man löst das Öl in wenig Methanol und gibt in der Hitze soviel Wasser zu, bis eine auftretende leichte Trübung gerade bestehen bleibt. Beim langsamen Abkühlen erhält man Kristalle, die abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert werden. Ausbeute 170 mg (54,5 %) 78 vom Schmp. 123°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$ (312,39)	Ber.:	C 88,42	H 6,45
	Gef.:	C 87,35	H 6,56

Mol.-Gew. 312 (massenspektrometr.).

6. 9-Diphenyl-5 H-benzocyclohepten (80)

45 mg 78 werden in einem NMR-Röhrchen in 0,4 ccm CCl_4 gelöst und zunächst mit 1 Tropfen verd. - und anschließend mit 1 Tropfen konz. - H_2SO_4 versetzt. Es bildet sich ein roter Niederschlag, der sich beim Schütteln wieder löst. Die überstehende H_2SO_4 wird mit einem Watte-
testäbchen abgesaugt und die CCl_4 -Lösung zweimal mit Wasser, welches wiederum mit einem Wattestäbchen abgesaugt wird, gewaschen. Nach der Aufnahme des NMR-Spektrums wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus n-Propanol umkristallisiert. Ausbeute 20 mg (42 %)
80 vom Schmp. 103° .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}$ (294, 37)	Ber.:	C 93,84	H 6,16
	Gef.:	C 93,85	H 6,00

UV-Spektrum (n-Heptan) : λ_{max} : 209 (ϵ = 38400), 233 (ϵ = 20250),
249 (ϵ = 22400) und 320 m μ (ϵ = 20500).

endo-8-Oxo-1.5.6.7-tetraphenyl-tricyclo [3.2.1.0^{2.4}] octen-(6) (81)

In eine Lösung von 10 g Tetracyclon in 150 ccm CHCl_3 wird bei Raumtemp. unter magnetischem Rühren aus 46 g Allylchlorid und 24 g Natriumamid frisch bereitetes Cyclopropen⁶¹⁾ solange eingeleitet, bis die purpurne Farbe der Lösung verschwunden ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 6,6 g (60 %) vom Schmp. 164° (Decarbonylierung).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}$ (424, 51)	Ber.:	C 90,53	H 5,70
	Gef.:	C 90,13	H 5,63

Versuch der Tosylhydrazonbildung aus 81

5,6 g Tosylhydrazid werden unter leichtem Erwärmen in 45 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 12,7 g 81 in 100 ccm Benzol versetzt. Man läßt über Nacht stehen und saugt anderntags die ausgefallenen Kristalle ab. Es handelt sich dabei um unverändertes 81. Daraufhin werden die abgesaugten Kristalle wieder mit dem Filtrat vereinigt und unter Zusatz von 2 ccm Eisessig 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Einengen und Abkühlen erhält man 11 g (92 %) 2.3.4.5-Tetraphenyl-1.3.5-cycloheptatrien (88), während das eingesetzte Tosylhydrazid in der Mutterlauge gelöst bleibt. 88 besitzt nach dem Umkristallisieren aus n-Propanol einen Schmp. von 168°.

$C_{31}H_{24}$ (396,50)

Ber.: C 93,90

H 6,10

Gef.: C 93,76

H 5,96

Belichtung von 81 mit der UV-Niederdrucktauchlampe NK 6/20

500 mg 81 werden in 40 ccm Methylenchlorid gelöst und in der auf S. 96 aufgezeichneten Apparatur unter Luftausschluß und magnetischem Rühren mit der UV-Niederdrucktauchlampe NK 6/20 (Quarzlampengesellschaft Hanau) 12 Stdn. belichtet. Chromatographiert man die bestrahlte Lösung neben reinem 81 und 88 an einer analytischen Dünnschichtplatte, die mit Kieselgel belegt ist, in einer Dünnschichtkammer mit CCl_4 als Laufmittel, so erkennt man neben unverändertem 81, das kurz über dem Startpunkt sitzt, vorwiegend die Bildung von 88 (3. Zone von unten) als Hauptprodukt und dreier weiterer Verbindungen als Nebenprodukte. Zur präparativen Trennung wird die bestrahlte Lösung bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in 6 ccm Chloroform gelöst. Von dieser Lösung werden je 2 ccm auf eine präp. Dünnschichtplatte (20 x 40 cm) mit einer Schichtdicke von 2 mm aus Kieselgel PF_{254} aufgetragen und die Platten in einer präp. Dünnschichtkammer mit CCl_4 als Laufmittel entwickelt.

Nach ca. 2 Stdn. ist die Chromatographie beendet und man erkennt 5 Zonen, die unter UV-Licht markiert, abgekratzt und mit Chloroform in gewöhnlichen Chromatographiesäulen bis zum Verschwinden der Fluoreszenz im UV-Licht eluiert werden.

Ausbeute:	1. Zone	30 mg	(6 %)	Ausgangsketon	81
	2. Zone	5 mg		Photoprodukt von	88
	3. Zone	70 mg	(15 %)		88
	4. Zone	5 mg		Photoprodukt von	88
	5. Zone	5 mg		Photoprodukt von	88

Chromatographiert man die bestrahlte Lösung von 81 gleichzeitig mit einer bestrahlten Lösung von 88 an einer analytischen Kieselgel - Dünnschichtplatte mit CCl_4 als Laufmittel, so erkennt man, daß es sich bei den Zonen 2, 4 und 5 um Photoprodukte von 88 handelt.

endo-5-Formyl-7-oxo-1, 2, 3, 4-tetraphenyl-bicyclo [2, 2, 1] hepten-(2) (91)

Eine Lösung von 11,5 g Tetracyclon in 150 ccm Chloroform wird mit 35 g Acrolein versetzt und 2 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Nach dieser Zeit ist die purpurne Farbe der Reaktionsmischung verschwunden. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Acroleins verbleibt ein orangerotes Öl, das beim Versetzen mit wenig Essigester (ca. 5 ccm) nach 2-stdg. Stehen kristallin wird. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 12 g (91 %) 91 vom Schmp. 177° (Rotfärbung und Zers.).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2$	(440,50)	Ber.:	C	87,24	H	5,49
		Gef.:	C	86,69	H	5,43

Mol.-Gew. 440 (massenspektrometr.).

endo-5-Formyl-7-oxo-1.2.3.4-tetraphenyl-bicyclo [2.2.1] hepten-(2)-tosylhydrazon-(5) (92)

6 g 91 werden in einer Mischung aus 200 ccm Äthanol und 100 ccm n-Propanol gelöst, die etwas trübe Lösung durch ein Faltenfilter filtriert und mit 2,55 g festem Tosylhydrazid und 0,5 ccm Eisessig versetzt. Man erhitzt kurz zum Sieden und läßt die Mischung 48 Stdn. stehen. Nach dieser Zeit haben sich 6 g farbl. Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und zweimal mit Methanol gewaschen werden. Beim Einengen und Abkühlen der Mutterlauge werden weitere 0,5 g 92 erhalten. Ausbeute 6,5 g (79 %). Zur Analyse wird aus n-Propanol umkristallisiert; Schmp. 191°.

$C_{39}H_{32}N_2O_3S$ (608,72)	Ber.:	C 76,95	H 5,29	N 4,60
	Gef.:	C 76,92	H 5,37	N 4,17

Die Bamford-Stevens-Reaktion von 92

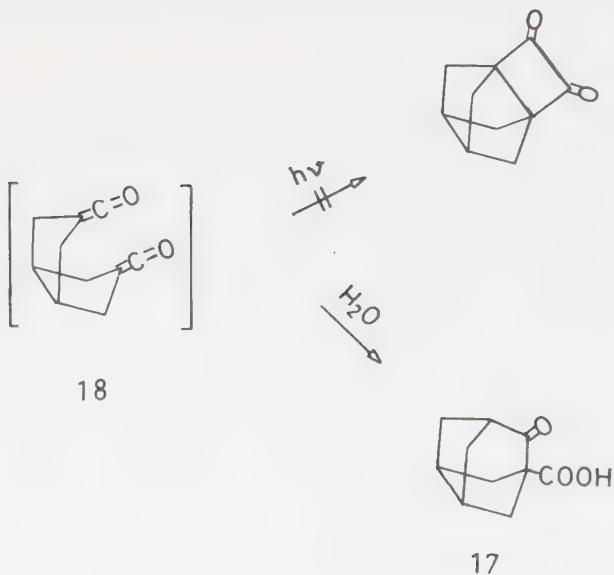
In einen mit Rückflußkühler (Luftkühlung), Umlauftropftrichter und Stickstoff-Einleitungsrohr (mit Hahn) versehenen 250 ccm - Dreihalskolben wird 1 g Natriummethanolat in 50 ccm absol. Diglyme (über Natrium destilliert) suspendiert. Zu dieser Mischung wird unter magnetischem Rühren und Stickstoffatmosphäre bei einer Temp. von 160-165° eine Suspension von 5 g 92 in 50 ccm absol. Diglyme im Laufe von 45 Min. zugetropft. Durch Anlegen eines leichten Vakuums an das Stickstoff-Einleitungsrohr wird das entstehende Methanol aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nachdem alles zugetropft ist, hält man die Mischung noch 45 Min. bei 160° und läßt dann auf ca. 80° abkühlen. Daraufhin gießt man in 250 ccm Wasser, schüttelt dreimal mit je 100 ccm Äther aus, vereinigt die ätherischen Phasen und wäscht mit ges. Kochsalz-Lösung neutral. Der Äther wird im Wasserstrahlvakuum und das zurückbleibende noch vorhandene Diglyme

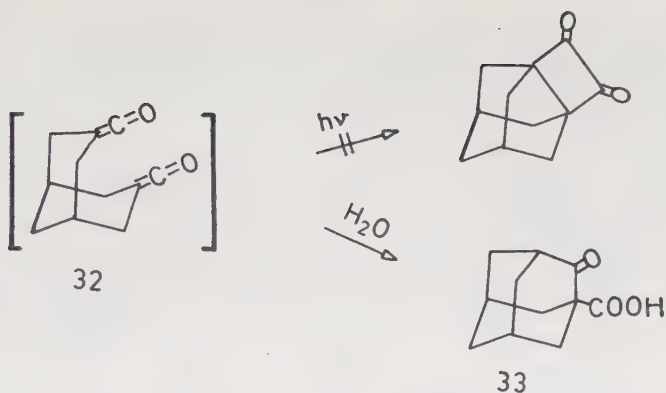
im Ölvakuum entfernt. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol oder Methanol/Aceton (2 : 1) erhält man 2,1 g (61 %) farbl. Kristalle vom Schmp. 187°. Es handelt sich bei dieser Verbindung vermutlich um 8-Oxo-1.5.6.7-tetraphenyl-bicyclo [3.2.1] octadien-(2.6) (95).

$C_{32}H_{24}O$ (424,51)	Ber.:	C	90,53	H	5,70
	Gef.:	C	90,66	H	5,57

ZUSAMMENFASSUNG

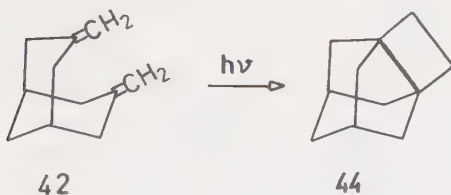
Die bei der Dehydrohalogenierung von Bicyclo [3.3.0] octan-dicarbonsäure-(3.7)-dichlorid bzw. Bicyclo [3.3.1] nonan-dicarbonsäure-(3.7)-dichlorid mittels Triäthylamin entstehenden Bisketene 18 bzw. 32 gehen bei gleichzeitiger Belichtung nicht, wie erwartet, in polycyclische α -Diketone über, sondern reagieren bei der Aufarbeitung aufgrund der günstigen sterischen Gegebenheiten durch einmalige Wasseranlagerung zu Noradamantanon-(9)-carbonsäure-(1) (17) bzw. Adamantanon-(2)-carbonsäure-(1) (33)





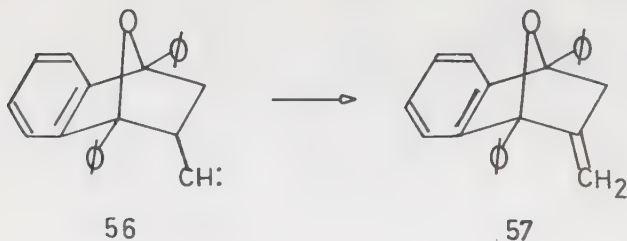
Die Reaktion gleicht damit derjenigen von offenkettigen α, ω -Dicarbonsäurechloriden.

Beim Belichten von 3.7-Dimethylen-bicyclo [3.3.1] nonan (42) erfolgt durch die sterisch günstige Lage der beiden Methylengruppen intramolekulare photochemische C_4 -Cycloaddition zu Tetracyclo [3.3.2.1^{1.5}0^{3.7}]undecan (44) (3.7-Äthano-noradamantan).

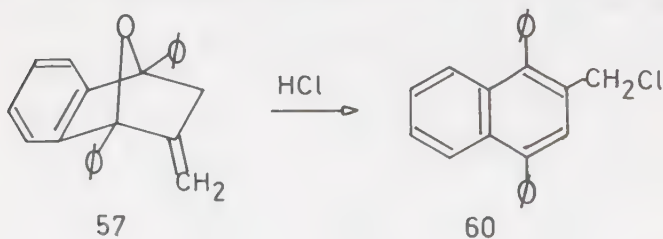


Das sowohl bei der alkalisch thermischen Spaltung von 1.4-Epoxy-1.2.3.4 - tetrahydro-1.4-diphenyl-naphthalin-2-aldehyd-tosylhydrazon als auch bei der photolytischen Zersetzung des entsprechenden Lithiumsalzes intermediär entstehende Carben 56 stabilisiert sich vorwiegend zu 2.3-

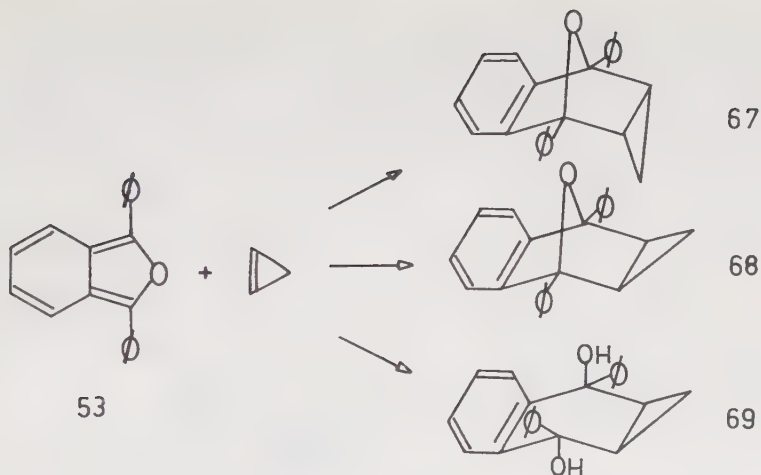
Benzo-5-methylen-7-oxa-1.4-diphenyl [2.2.1] hepten-(2) (57).



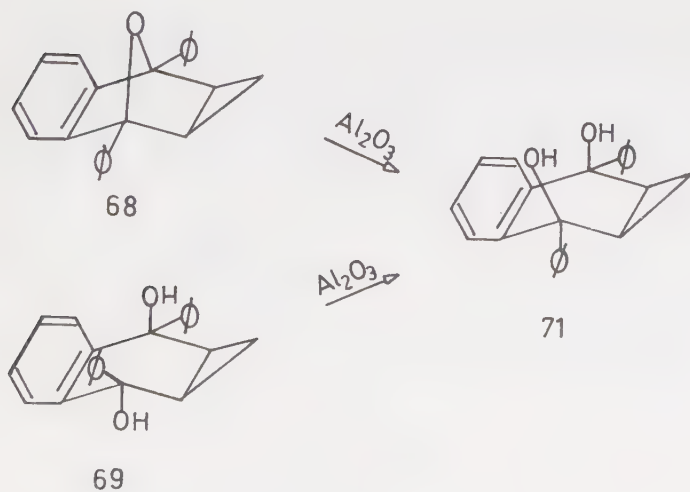
Die Umsetzung von 57 mit Eisessig / konz. Salzsäure liefert in einer "concerted reaction" ⁵⁵⁾ 2-Chlormethyl-1,4-diphenyl-naphthalin (60), dessen Struktur durch zweifache, unabhängige Synthese bewiesen ist.



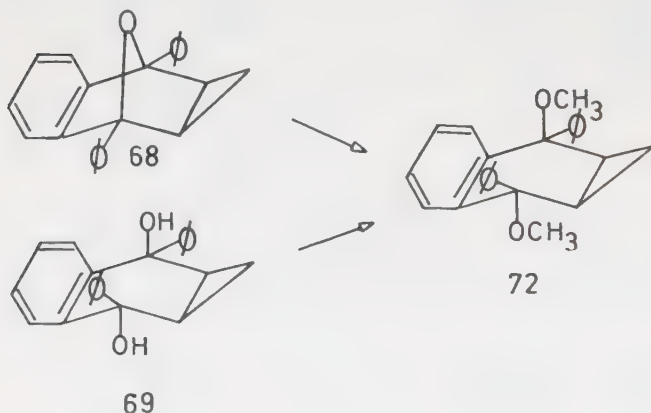
Cyclopropen reagiert mit 1.3-Diphenylisobenzofuran (53) in einer Diels - Alder - Reaktion in Gegenwart von Spuren Schwefelsäure zu einem Gemisch aus 75 % der endo-Verbindung 67 , 13 % der exo-Verbindung 68 und 12 % der trans-Dihydroxyverbindung 69.



Aus dem Gemisch wurden 67 und 69 in reiner, kristalliner Form und 68 in 86-proz. Reinheit (mit 14 % 67 verunreinigt) erhalten. Die exo-Verbindung 68 und die trans-Dihydroxyverbindung 69 werden an neutralem Aluminiumoxid in die cis-Dihydroxyverbindung 71 umgewandelt.



Wird das Gemisch aus 67, 68 und 69 in Gegenwart katalytischer Mengen verd. H_2SO_4 mit Methanol aufgekocht, so erhält man aus 68 und 69 unter der katalytischen Mitwirkung der Protonen aus der verd. H_2SO_4 die trans-Dimethoxyverbindung 72, die ungelöst zurückbleibt, während 67 unverändert in Lösung geht.



Bei der Umsetzung von 67 mit Eisessig / konz. Salzsäure bzw. Eisessig allein resultiert wiederum in einer "concerted reaction" 60 bzw. 2-Acetoxymethyl-1,4-diphenyl-naphthalin (74), dessen Verseifung den entsprechenden Alkohol 64 liefert. Die Struktur von 64 ist durch unabhängige Synthese gesichert.

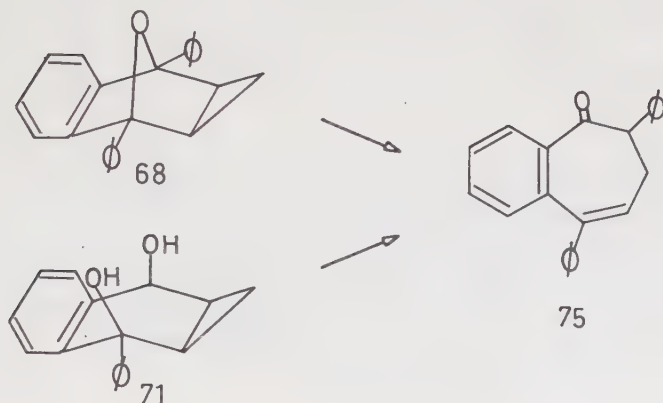


60 X = Cl

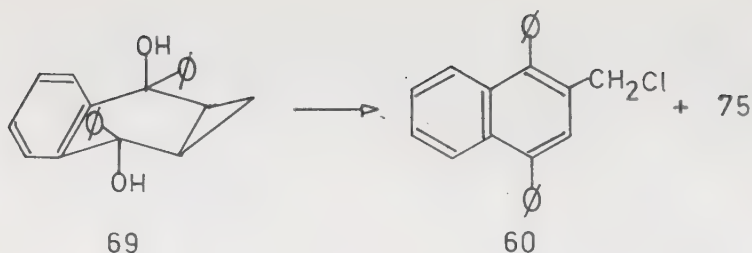
74 X = $\text{CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$

64 X = OH

Sowohl 68 als auch 71 ergeben bei der Einwirkung von Eisessig / konz. Salzsäure unter Ringerweiterung und Pinakol-Umlagerung das Siebenringketon 75.



Offensichtlich ist es so, daß es bei der Umsetzung von 67, 68 und 71 mit Eisessig / konz. Salzsäure auf die Stellung der Ätherbrücke bzw. der OH-Gruppen zum Dreiring ankommt; anti-Stellung dieser Strukturbauelemente zueinander gibt unter Ringerhaltung das Naphthalinderivat 60 und syn-Stellung unter Ringerweiterung und Pinakol-Umlagerung das Siebenringketon 75. Die trans-Dihydroxyverbindung 69, in der die eine Hydroxylgruppe syn- und die andere anti-ständig zum Dreiring ist, also beide oben angeführten Kriterien im selben Molekül zutreffen, gibt bei der Einwirkung von Eisessig / konz. Salzsäure sowohl 60 als auch 75. Allerdings wird dabei 60 zum Hauptprodukt.



Die Reduktion von 75 mit Lithiumalanat zu dem Alkohol 78 gehorcht der Cram'schen Regel⁷⁴⁾. Daraus resultiert, daß bevorzugt immer der Alkohol entsteht, in dem die OH-Gruppe und das dazu α -ständige H-Atom trans-ständig zueinander sind. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure entsteht aus dem Alkohol 78 in einer Retro-Pinakol-Umlagerung unter Hydrid-Wanderung des zur OH-Gruppe trans-ständigen Wasserstoffs 6,9-Diphenyl-5 H-benzocyclohepten (80).



Das von Battiste und Barton⁷⁵⁾ aus Tetracyclon und Cyclopropan dargestellte 1.5.6.7-Tetraphenyl-8-oxo-tricyclo [3.2.1.0^{2,4}] octen-(6) (81) bildet wider Erwarten kein Tosylhydrazon und läßt sich auch wegen der durch die in 6,7-Stellung vorhandenen Phenylgruppen verursachten, sterischen Hinderung weder mit Diimid noch mit Palladium/Tierkohle hydrieren. Dagegen spaltet 81 beim Kochen in benzolischer Lösung oder bei Lichteinwirkung leicht CO ab und geht in 2.3.4.5-Tetraphenyl-1.3.5-cycloheptatrien (88) über.

Lebenslauf

Josef H e i n d l

geboren am 19. November 1939 in Gerolfing / Krs. Ingolstadt als Sohn des Landwirts Franz-Xaver Heindl und seiner Ehefrau Barbara, geb. Ettinger.

Vom September 1945 bis Juli 1950 besuchte ich die Volksschule in Gerolfing und anschließend die Christoph-Scheiner-Oberrealschule in Ingolstadt, an der ich 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1959/60 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort legte ich im Mai 1963 die Diplom-chemiker-Vorprüfung und im Mai 1966 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Kurt Geibel führte ich von Juni 1966 bis September 1967 die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
